

PCT/PTO 24 SEP 2004

PCT/JPC3/04998

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

18.04.03

3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2003年 2月 4日

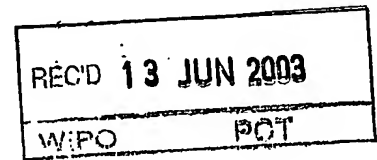
出願番号

Application Number:

特願2003-027488

[ST.10/C]:

[JP2003-027488]



出願人

Applicant(s):

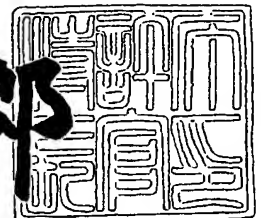
富士写真フイルム株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3039583

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 313058

【提出日】 平成15年 2月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02F 1/01  
G02F 1/1335

【発明の名称】 光学補償シート、偏光板および画像表示装置

【請求項の数】 4

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 伊藤 洋士

【特許出願人】  
【識別番号】 000005201  
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100074675  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 柳川 泰男  
【電話番号】 03-3358-1798

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2002-118199  
【出願日】 平成14年 4月19日

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 055435  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9801174

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光学補償シート、偏光板および画像表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 溶液の紫外線吸収スペクトルにおいて最大吸収波長 ( $\lambda_{\max}$ ) が 250 nm より短波長である棒状化合物を含み、波長 450 nm で測定した Rth レターデーション値 (Rth450) が 30 乃至 160 nm であり、波長 590 nm で測定した Rth レターデーション値 (Rth590) が 50 乃至 200 nm であり、そして、 $Rth590 - Rth450 \geq 2 \text{ nm}$  の関係を満足する一枚のポリマーフィルムからなる光学補償シート。

【請求項 2】 溶液の紫外線吸収スペクトルにおいて最大吸収波長 ( $\lambda_{\max}$ ) が 250 nm より短波長である棒状化合物を含み、波長 450 nm で測定した Rth レターデーション値 (Rth450) が 30 乃至 160 nm であり、波長 590 nm で測定した Rth レターデーション値 (Rth590) が 50 乃至 200 nm であり、そして、 $Rth590 - Rth450 \geq 2 \text{ nm}$  の関係を満足する一枚のポリマーフィルムの上に、液晶性化合物から形成された光学異方性層が設けられている光学補償シート。

【請求項 3】 偏光膜を両側に二枚の透明保護膜が設けられている偏光板であって、透明保護膜の少なくとも一方が、請求項 1 または 2 に記載の光学補償シートであり、偏光膜と光学補償シートが、偏光膜の透過軸とポリマーフィルムの遅相軸とが平行または直交の関係となるように配置されていることを特徴とする偏光板。

【請求項 4】 請求項 1 または 2 に記載の光学補償シートまたは請求項 3 に記載の偏光板を有する画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、画像表示装置、特に液晶表示装置の視認性と視野角とを改善できる光学補償シートおよび偏光板に関する。さらに本発明は、視認性と視野角とが改善された画像表示装置にも関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

液晶表示装置は、液晶セルと偏光板とから構成されている。

従来から液晶表示装置は、視野角が狭いことが問題とされていた。液晶表示装置の視野角を拡大するため、光学補償シートを用いる方法が提案されている（例えば、特許文献 1 ～ 5 参照）。

現在の主流である T N モードの T F T 液晶表示装置においては、支持体上に液晶性化合物から形成された光学異方性層が設けられている光学補償シートを偏光板と液晶セルの間に挿入することで、液晶セルの視角依存性を光学補償し、表示画像の品位が改善されている（例えば、特許文献 6 参照）。

また、偏光板自身を斜めから見たときの光漏れを防止するため、保護膜に複屈折層を用いた広視野角偏光板が提案されている（例えば、特許文献 7 参照）。

## 【 0 0 0 3 】

## 【特許文献 1】

特開平 4 - 2 2 9 8 2 8 号公報

## 【特許文献 2】

特開平 4 - 2 5 8 9 2 3 号公報

## 【特許文献 3】

特開平 6 - 7 5 1 1 6 号公報

## 【特許文献 4】

特開平 6 - 1 7 4 9 2 0 号公報

## 【特許文献 5】

特開平 6 - 2 2 2 2 1 3 号公報

## 【特許文献 6】

特開平 8 - 5 0 2 0 6 号公報

## 【特許文献 7】

特開平 1 0 - 4 8 4 2 0 号公報

## 【 0 0 0 4 】

## 【発明が解決しようとする課題】

近年では液晶表示装置の用途が広がり、表示画面が17インチ以上に大型化するようになっている。大型の画面になると、従来の技術で解決済みであったはずの問題が、再び顕在化するようになっている。例えば、視角による表示（コントラスト、色味、階調）の変化、特に色味変化が、再び問題になりつつある。

#### 【0005】

本発明の目的は、大画面の液晶表示装置であっても、有効に光学的に補償することである。

別の本発明の目的は、偏光板の構成要素の数を増加することなく、偏光板に光学補償機能を追加することである。

さらに別の本発明の目的は、表示品位が高い大画面の液晶表示装置を提供することである。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、17インチ以上の大型パネルに、前記の光学補償シートを保護フィルムに用いた偏光板を装着したところ、熱歪みによる光漏れは完全には無くならないことが判明した。光学補償シートは、液晶セルを光学的に補償する機能を有するのみでなく、使用環境の変化による耐久性にも優れている必要がある。

#### 【0007】

本発明の目的は、耐久性が優れた光学補償シートを用いて液晶セルを光学的に補償することである。

別の本発明の目的は、光学補償シートを偏光膜の片側に配置し、それを液晶表示装置に用いることで、光漏れなどの問題を生じることなく、表示品位の高い液晶表示装置を提供することである。

さらに別の本発明の目的は、偏光板の構成要素の数を増加することなく、偏光板に光学補償機能を追加することである。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、下記（1）～（9）の光学補償シート、下記（10）の偏光板および下記（11）の画像表示装置により達成された。

(1) 溶液の紫外線吸収スペクトルにおいて最大吸収波長 ( $\lambda_{\max}$ ) が 250 nm より短波長である棒状化合物を含み、波長 450 nm で測定した Rth レターデーション値 (Rth450) が 30 乃至 160 nm であり、波長 590 nm で測定した Rth レターデーション値 (Rth590) が 50 乃至 200 nm であり、そして、 $Rth590 - Rth450 \geq 2 \text{ nm}$  の関係を満足する一枚のポリマーフィルムからなる光学補償シート。

Rth レターデーション値 (Rth) は、下記式 (I) で定義される値である：

$$(I) \quad Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

[式中、 $n_x$  は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； $n_y$  は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_z$  は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、 $d$  は、フィルムの厚さ (nm) である]。

#### 【0009】

(2) ポリマーフィルムが、さらに、波長 450 nm で測定した Re レターデーション値 (Re450) が 10 乃至 60 nm であり、波長 590 nm で測定した Re レターデーション値 (Re590) が 20 乃至 70 nm であり、そして、 $Re590 - Re450 > 0.2 \text{ nm}$  の関係を満足する請求項 1 に記載の光学補償シート。

Re レターデーション値 (Re) は、下記式 (II) で定義される値である：

$$(II) \quad Re = (n_x - n_y) \times d$$

[式中、 $n_x$  は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； $n_y$  は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり；そして、 $d$  は、フィルムの厚さ (nm) である]。

#### 【0010】

(3) ポリマーフィルムが、セルロースエステルからなる (1) または (2) に記載の光学補償シート。

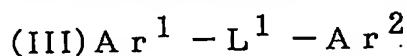
(4) ポリマーフィルムが、3 乃至 100% の延伸倍率で延伸されたフィルムである (1) 乃至 (3) のいずれか一つに記載の光学補償シート。

(5) 棒状化合物が、直線的な分子構造を有する (1) 乃至 (4) のいずれか一つに記載の光学補償シート。

(6) 棒状化合物が、液晶性を有する(1)乃至(5)のいずれか一つに記載の光学補償シート。

## 【0011】

(7) 棒状化合物が、下記式(III)で表される(1)乃至(6)のいずれか一つに記載の光学補償シート：

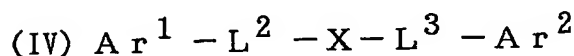


[式中、 $Ar^1$  および  $Ar^2$  は、それぞれ独立に、芳香族基であり；そして、 $L^1$  は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、二価の飽和ヘテロ環基、 $-O-$ 、 $-CO-$ およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基である]。

## 【0012】

(8) 棒状化合物が、下記式(IV)で表される(7)に記載の光学補償シート

:



[式中、 $Ar^1$  および  $Ar^2$  は、それぞれ独立に、芳香族基であり； $L^2$  および  $L^3$  は、それぞれ独立に、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であり；そして、 $X$ は、1,4-シクロヘキシレン、ビニレンまたはエチニレンである]。

## 【0013】

(9) 溶液の紫外線吸収スペクトルにおいて最大吸収波長( $\lambda_{max}$ )が250nmより短波長である棒状化合物を含み、波長450nmで測定したRthレターデーション値(Rth450)が30乃至160nmであり、波長590nmで測定したRthレターデーション値(Rth590)が50乃至200nmであり、そして、 $Rth590 - Rth450 \geq 2nm$ の関係を満足する一枚のポリマーフィルムの上に、液晶性化合物から形成された光学異方性層が設けられている光学補償シート。

## 【0014】

(10) 偏光膜を両側に二枚の透明保護膜が設けられている偏光板であって、透明保護膜の少なくとも一方が、(1)～(9)のいずれか一つに記載の光学補償



シートであり、偏光膜と光学補償シートが、偏光膜の透過軸とポリマーフィルムの遅相軸とが平行または直交の関係となるように配置されていることを特徴とする偏光板。

(11) (1) ~ (9) のいずれか一つに記載の光学補償シートまたは (10) に記載の偏光板を有する画像表示装置。

本明細書において、遅相軸は屈折率が最大となる方向、進相軸は屈折率が最小となる方向、透過軸は透過率が最大となる方向を意味する。

#### 【0015】

##### 【発明の効果】

一般に液晶表示装置では、一对の偏光板をクロスニコル（透過軸を直交）状態で使用する。クロスニコル状態の偏光板を斜めから見ると、透過軸の角度が直交からズレ、光漏れを起こす。従来の技術（例えば、特開平10-48420号公報記載）の光学補償シートを使用することで、この光漏れは防止されるが、着色が生じる。本発明者の研究の結果、着色の原因が、光学補償シートの波長分散にあることが判明した。着色を防止するには、波長の増加とともに位相差が増加するような光学補償シートが必要である。

位相差の調整のために、レターデーション上昇剤を使用することは、既に知られている。しかし、従来のレターデーション上昇剤は、短波長領域でのレターデーションが目標値からずれやすいとの問題がある。

#### 【0016】

本発明者がさらに研究を進めた結果、溶液の紫外線吸収スペクトルにおいて最大吸収波長 ( $\lambda_{\max}$ ) が 250 nm より短波長である棒状化合物を、レターデーション上昇剤として使用すると、短波長領域を含む広い領域で位相差を適切に調整できることが判明した。

以上の結果、本発明によれば、液晶表示装置における視角による色味変化を減少させることができる。特に本発明は、大型の液晶表示装置の表示品位を高くするために有効である。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

## [ポリマーフィルムのレターデーション]

ポリマーフィルムは、波長450nmで測定したレターデーション値(Rth450)が30乃至160nmであり、波長590nmで測定したレターデーション値(Rth590)が50乃至200nmであり、そして、 $Rth590 - Rth450 \geq 2 \text{ nm}$ の関係を満足する。 $Rth590 - Rth450 \geq 5 \text{ nm}$ であることがさらに好ましく、 $Rth590 - Rth450 \geq 10 \text{ nm}$ であることが最も好ましい。

## 【0018】

ポリマーフィルムは、好ましくは、波長450nmで測定したレターデーション値(Rth450)が45乃至150nmであり、波長550nmで測定したレターデーション値(Rth550)が55乃至180nmであり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値(Rth590)が70乃至185nmであり、そして、 $Rth590 - Rth450 \geq 2 \text{ nm}$ の関係を満足する。 $Rth590 - Rth550 \geq 1 \text{ nm}$ であることがさらに好ましく、 $Rth590 - Rth550 \geq 2 \text{ nm}$ であることが最も好ましい。また、 $Rth550 - Rth450 \geq 10 \text{ nm}$ であることも好ましい。

## 【0019】

Rthレターデーション値(Rth)は、下記式(I)で定義される。

$$(I) \quad Rth = \{ (nx + ny) / 2 - nz \} \times d$$

式(I)において、nxは、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、nyは、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり、nzは、フィルムの厚み方向の屈折率であり、そして、dは、フィルムの厚さ(nm)である。

## 【0020】

また、波長450nmで測定したレターデーション値(Re450)が10乃至60nmであり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値(Re590)が20乃至70nmであり、そして、 $Re590 - Re450 \geq 0.2 \text{ nm}$ の関係を満足することが好ましい。 $Re590 - Re450 \geq 1 \text{ nm}$ であることがさらに好ましく、 $Re590 - Re450 \geq 2 \text{ nm}$ であることが最も好ましい。

## 【0021】

さらに、波長450nmで測定したレターデーション値(Re450)が15乃至50nmであり、波長550nmで測定したレターデーション値(Re550)が20乃至60nmであり、波長590nmで測定したレターデーション値(Re590)が25乃至70nmであり、そして、 $Re590 - Re550 \geq 0.2 \text{ nm}$ の関係を満足することが好ましい。また、 $Re590 - Re550 \geq 0.5 \text{ nm}$ であることがさらに好ましく、 $Re590 - Re550 \geq 1 \text{ nm}$ であることが最も好ましい。また、 $Re550 - Re450 \geq 2 \text{ nm}$ であることも好ましい。

## 【0022】

Reレターデーション値(Re)は、下記式(II)で定義される。

$$(II) \text{ Re} = (n_x - n_y) \times d$$

式(II)において、 $n_x$ は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、 $n_y$ は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり、そして、 $d$ は、フィルムの厚さ(nm)である。

## 【0023】

## [ポリマー]

フィルムの光透過率が80%以上となる透明なポリマーを選択して用いることが好ましい。ポリマーの例には、セルロースエステル(例、セルロースアセテート)、ノルボルネン系ポリマー、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル(例、ポリメチルメタクリレート)、ポリカーボネートやポリスルホンが含まれる。市販のポリマー(ノルボルネン系ポリマーでは、アートン、ゼオネックス)を用いてもよい。

## 【0024】

セルロースエステルが好ましく、セルロースの低級脂肪酸エステルがさらに好ましい。低級脂肪酸とは、炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味する。炭素原子数は、2(セルロースアセテート)、3(セルロースプロピオネート)または4(セルロースブチレート)であることが好ましい。セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートのような混合脂肪酸エステルを用いて

もよい。セルロースアセテートが特に好ましい。

セルロースアセテートの酢化度は、55.0乃至62.5%であることが好ましく、57.0乃至62.0%であることがさらに好ましい。

酢化度は、セルロース単位質量当たりの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM: D-817-91 (セルロースアセテート等の試験法) におけるアセチル化度の測定および計算に従う。

#### 【0025】

セルロースエステルの粘度平均重合度(DP)は、250以上であることが好ましく、290以上であることがさらに好ましい。また、セルロースエステルは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる $M_w/M_n$  ( $M_w$ は質量平均分子量、 $M_n$ は数平均分子量)の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的な $M_w/M_n$ の値としては、1.0乃至1.7であることが好ましく、1.3乃至1.65であることがさらに好ましく、1.4乃至1.6であることが最も好ましい。

#### 【0026】

セルロースエステルでは、セルロースの2位、3位、6位のヒドロキシル基が均等に置換されるのではなく、6位ヒドロキシル基の置換度が小さくなる傾向がある。本発明ではセルロースの6位ヒドロキシル基の置換度が、2位、3位に比べて同程度か、多いほうが好ましい。

2位、3位、6位の置換度合計に対する6位置換度の割合は、30乃至40%であることが好ましく、31%以上であることがさらに好ましく、32%以上であることが最も好ましい。6位置換度は、0.88以上であることが好ましい。

6位ヒドロキシル基は、アセチル基以外に炭素数3以上のアシル基(例、プロピオニル、ブチリル、バレロイル、ベンゾイル、アクリロイル)で置換されていてもよい。各位置の置換度の測定は、NMRによって求める事ができる。

6位置換度が高いセルロースエステルは、特開平11-5851号公報の段落番号0043・0044に記載の合成例1、段落番号0048・0049に記載の合成例2、そして段落番号0051~0052に記載の合成例3の方法を参照して合成することができる。

## 【 0 0 2 7 】

## 〔レターデーション上昇剤〕

本発明では、溶液の紫外線吸収スペクトルにおいて最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) が 250 nm より短波長である棒状化合物をレターデーション上昇剤として用いる。

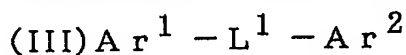
レターデーション上昇剤の機能の観点では、棒状化合物は、少なくとも一つの芳香族環を有することが好ましく、少なくとも二つの芳香族環を有することがさらに好ましい。

棒状化合物は、直線的な分子構造を有することが好ましい。直線的な分子構造とは、熱力学的に最も安定な構造において棒状化合物の分子構造が直線的であることを意味する。熱力学的に最も安定な構造は、結晶構造解析または分子軌道計算によって求めることができる。例えば、分子軌道計算ソフト（例、WinMOPAC2000、富士通（株）製）を用いて分子軌道計算を行い、化合物の生成熱が最も小さくなるような分子の構造を求めることができる。分子構造が直線的であるとは、上記のように計算して求められる熱力学的に最も安定な構造において、分子構造の角度が 140 度以上であることを意味する。

棒状化合物は、液晶性を示すことが好ましい。棒状化合物は、加熱により液晶性を示す（サーモトロピック液晶性を有する）ことがさらに好ましい。液晶相は、ネマチック相またはスメクティック相が好ましい。

## 【 0 0 2 8 】

棒状化合物としては、下記式 (III) で表される化合物が好ましい。



式 (III) において、 $\text{Ar}^1$  および  $\text{Ar}^2$  は、それぞれ独立に、芳香族基である。

本明細書において、芳香族基は、アリール基（芳香族性炭化水素基）、置換アリール基、芳香族性ヘテロ環基および置換芳香族性ヘテロ環基を含む。

アリール基および置換アリール基の方が、芳香族性ヘテロ環基および置換芳香族性ヘテロ環基よりも好ましい。芳香族性ヘテロ環基のヘテロ環は、一般には不飽和である。芳香族性ヘテロ環は、5 員環、6 員環または 7 員環であることが好

ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子または硫黄原子が好ましく、窒素原子または硫黄原子がさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、および1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。

芳香族基の芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環およびピラジン環が好ましく、ベンゼン環が特に好ましい。

#### 【0029】

置換アリール基および置換芳香族性ヘテロ環基の置換基の例には、ハロゲン原子 (F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル、カルボキシル、シアノ、アミノ、アルキルアミノ基 (例、メチルアミノ、エチルアミノ、ブチルアミノ、ジメチルアミノ)、ニトロ、スルホ、カルバモイル、アルキルカルバモイル基 (例、N-メチルカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N, N-ジメチルカルバモイル)、スルファモイル、アルキルスルファモイル基 (例、N-メチルスルファモイル、N-エチルスルファモイル、N, N-ジメチルスルファモイル)、ウレイド、アルキルウレイド基 (例、N-メチルウレイド、N, N-ジメチルウレイド、N, N, N'-トリメチルウレイド)、アルキル基 (例、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘプチル、オクチル、イソプロピル、s-ブチル、t-アミル、シクロヘキシル、シクロペンチル)、アルケニル基 (例、ビニル、アリル、ヘキセニル)、アルキニル基 (例、エチニル、ブチニル)、アシル基 (例、ホルミル、アセチル、ブチリル、ヘキサノイル、ラウリル)、アシルオキシ基 (例、アセトキシ、ブチリルオキシ、ヘキサノイルオキシ、ラウリルオキシ)、アルコキシ基 (例、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ)、アリールオキシ基 (例、フェノキシ)、アルコキシカルボニル基 (例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロ

ポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘプチルオキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(例、フェノキシカルボニル)、アルコキシカルボニルアミノ基(例、ブトキシカルボニルアミノ、ヘキシルオキシカルボニルアミノ)、アルキルチオ基(例、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、ブチルチオ、ペンチルチオ、ヘプチルチオ、オクチルチオ)、アリールチオ基(例、フェニルチオ)、アルキルスルホニル基(例、メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、ブチルスルホニル、ペンチルスルホニル、ヘプチルスルホニル、オクチルスルホニル)、アミド基(例、アセトアミド、ブチルアミド基、ヘキシルアミド、ラウリルアミド)および非芳香族性複素環基(例、モルホリル、ピラジニル)が含まれる。

## 【0030】

置換アリール基および置換芳香族性ヘテロ環基の置換基としては、ハロゲン原子、シアノ、カルボキシル、ヒドロキシル、アミノ、アルキル置換アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基およびアルキル基が好ましい。

アルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基のアルキル部分とアルキル基とは、さらに置換基を有していてもよい。アルキル部分およびアルキル基の置換基の例には、ハロゲン原子、ヒドロキシル、カルボキシル、シアノ、アミノ、アルキルアミノ基、ニトロ、スルホ、カルバモイル、アルキルカルバモイル基、スルファモイル、アルキルスルファモイル基、ウレイド、アルキルウレイド基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アミド基および非芳香族性複素環基が含まれる。アルキル部分およびアルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル、アミノ、アルキルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニル基およびアルコキシ基が好ましい。

## 【0031】

式(III)において、 $L^1$  は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基

、二価の飽和ヘテロ環基、 $-O-$ 、 $-CO-$ およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基である。

アルキレン基は、環状構造を有していてもよい。環状アルキレン基としては、シクロヘキシレンが好ましく、1,4-シクロヘキシレンが特に好ましい。鎖状アルキレン基としては、直鎖状アルキレン基の方が分岐を有するアルキレン基よりも好ましい。

アルキレン基の炭素原子数は、1乃至20であることが好ましく、1乃至15であることがより好ましく、1乃至10であることがさらに好ましく、1乃至8であることがさらにまた好ましく、1乃至6であることが最も好ましい。

#### 【0032】

アルケニレン基およびアルキニレン基は、環状構造よりも鎖状構造を有することが好ましく、分岐を有する鎖状構造よりも直鎖状構造を有することがさらに好ましい。

アルケニレン基およびアルキニレン基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましく、2乃至8であることがより好ましく、2乃至6であることがさらに好ましく、2乃至4であることがさらにまた好ましく、2（ビニレンまたはエチニレン）であることが最も好ましい。

二価の飽和ヘテロ環基は、3員乃至9員のヘテロ環を有することが好ましい。ヘテロ環のヘテロ原子は、酸素原子、窒素原子、ホウ素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子またはゲルマニウム原子が好ましい。飽和ヘテロ環の例には、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、ピロリジン環、イミダゾリジン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、1,3-ジオキサン環、1,4-ジオキサン環、テトラヒドロチオフェン環、1,3-チアゾリジン環、1,3-オキサゾリジン環、1,3-ジオキソラン環、1,3-ジチオラン環および1,3,2-ジオキサボロランが含まれる。特に好ましい二価の飽和ヘテロ環基は、ピペラジン-1,4-ジイレン、1,3-ジオキサン-2,5-ジイレンおよび1,3,2-ジオキサボロラン-2,5-ジイレンである。

#### 【0033】

組み合わせからなる二価の連結基の例を示す。

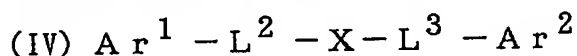


- $L-1: -O-CO-アルキレン基-CO-O-$   
 $L-2: -CO-O-アルキレン基-O-CO-$   
 $L-3: -O-CO-アルケニレン基-CO-O-$   
 $L-4: -CO-O-アルケニレン基-O-CO-$   
 $L-5: -O-CO-アルキニレン基-CO-O-$   
 $L-6: -CO-O-アルキニレン基-O-CO-$   
 $L-7: -O-CO-二価の飽和ヘテロ環基-CO-O-$   
 $L-8: -CO-O-二価の飽和ヘテロ環基-O-CO-$

## 【0034】

式 (III) の分子構造において、 $L^1$  を挟んで、 $Ar^1$  と  $Ar^2$  とが形成する角度は、 $140$  度以上であることが好ましい。

棒状化合物としては、下記式 (IV) で表される化合物がさらに好ましい。



式 (IV) において、 $Ar^1$  および  $Ar^2$  は、それぞれ独立に、芳香族基である。芳香族基の定義および例は、式 (III) の  $Ar^1$  および  $Ar^2$  と同様である。

## 【0035】

式 (IV) において、 $L^2$  および  $L^3$  は、それぞれ独立に、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$  およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基である。

アルキレン基は、環状構造よりも鎖状構造を有することが好ましく、分岐を有する鎖状構造よりも直鎖状構造を有することがさらに好ましい。

アルキレン基の炭素原子数は、 $1$  乃至  $10$  であることが好ましく、 $1$  乃至  $8$  であることがより好ましく、 $1$  乃至  $6$  であることがさらに好ましく、 $1$  乃至  $4$  であることがさらにまた好ましく、 $1$  または  $2$  (メチレンまたはエチレン) であることが最も好ましい。

$L^2$  および  $L^3$  は、 $-O-CO-$  または  $-CO-O-$  であることが特に好ましい。

## 【0036】

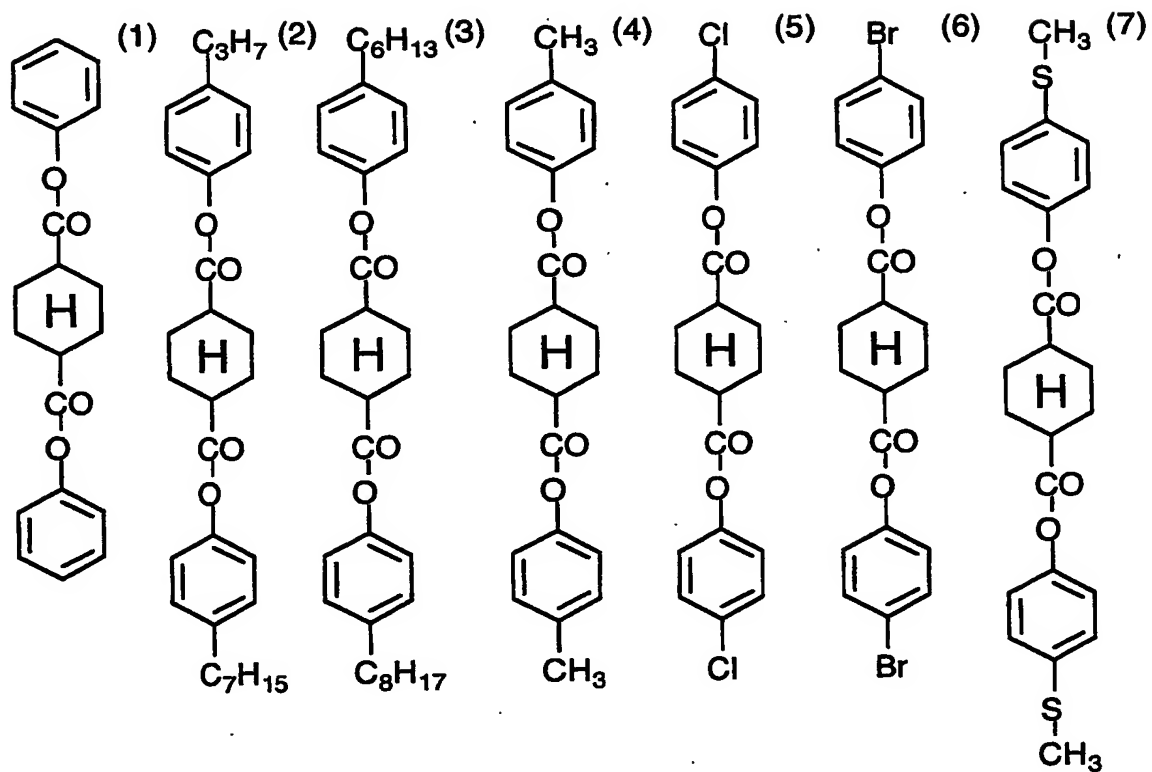
式 (IV) において、 $X$  は、 $1, 4$ -シクロヘキシレン、ビニレンまたはエチニ

レンである。

以下に、式 (III) で表される化合物の具体例を示す。

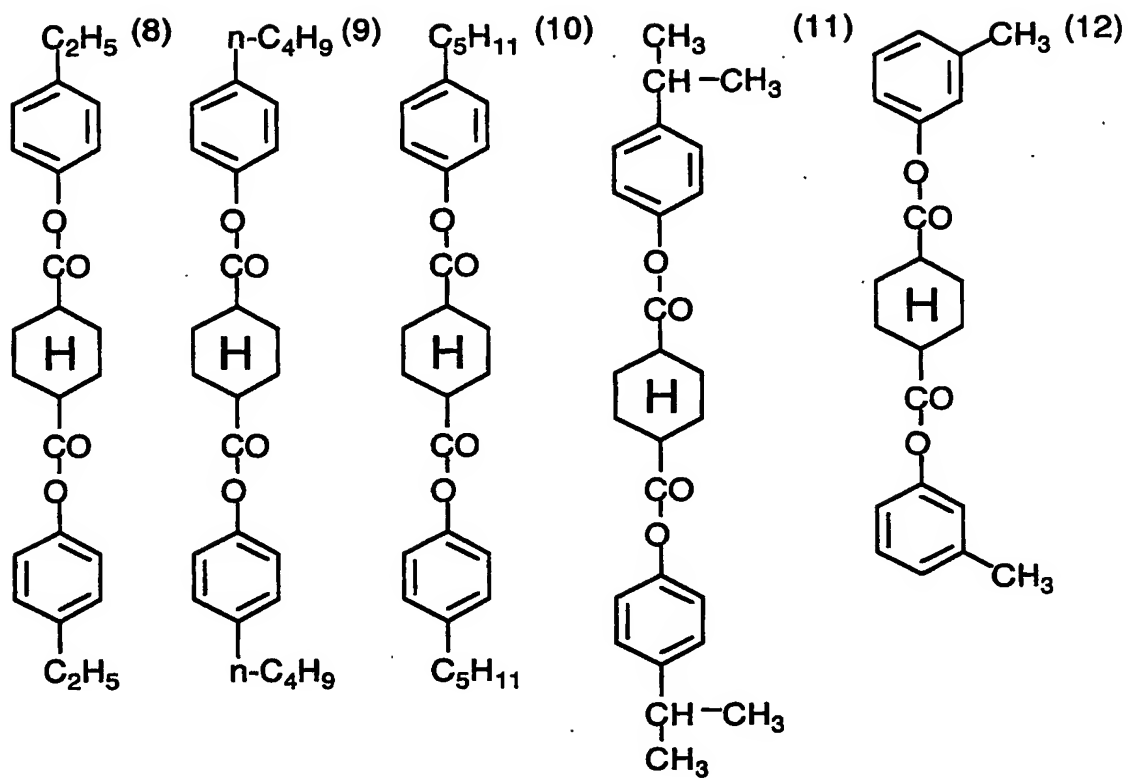
【0037】

【化1】



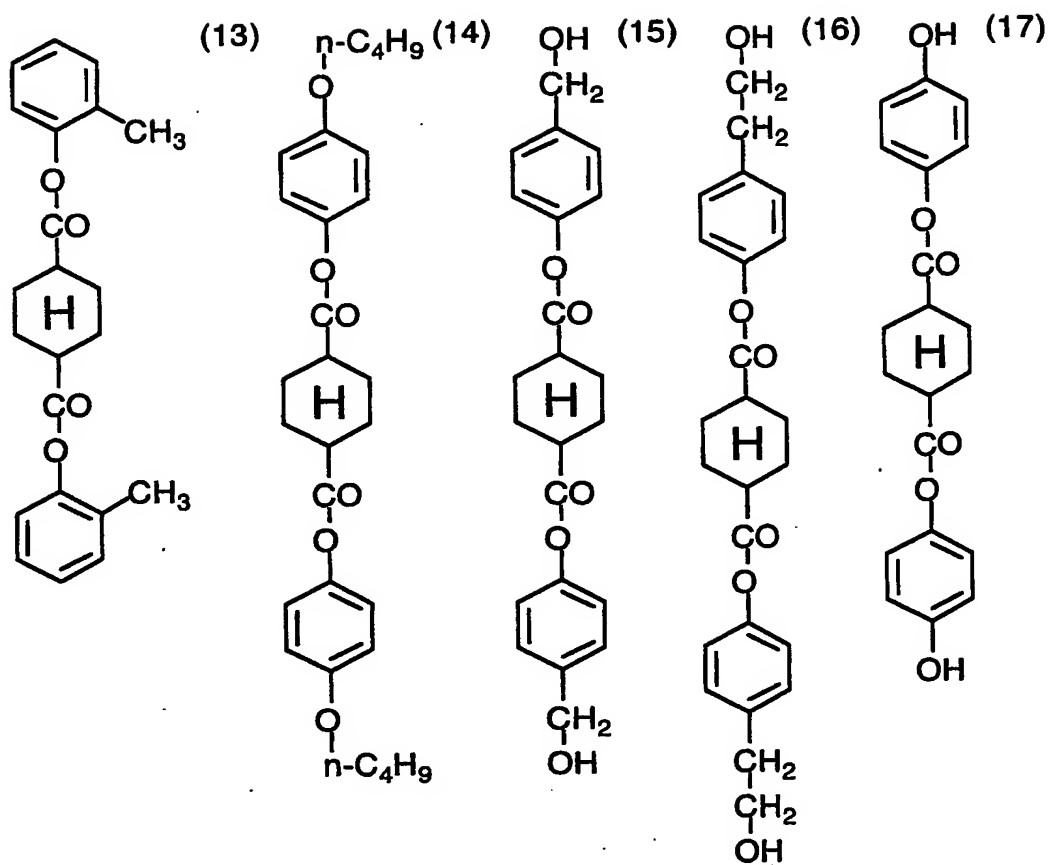
【0038】

【化 2】



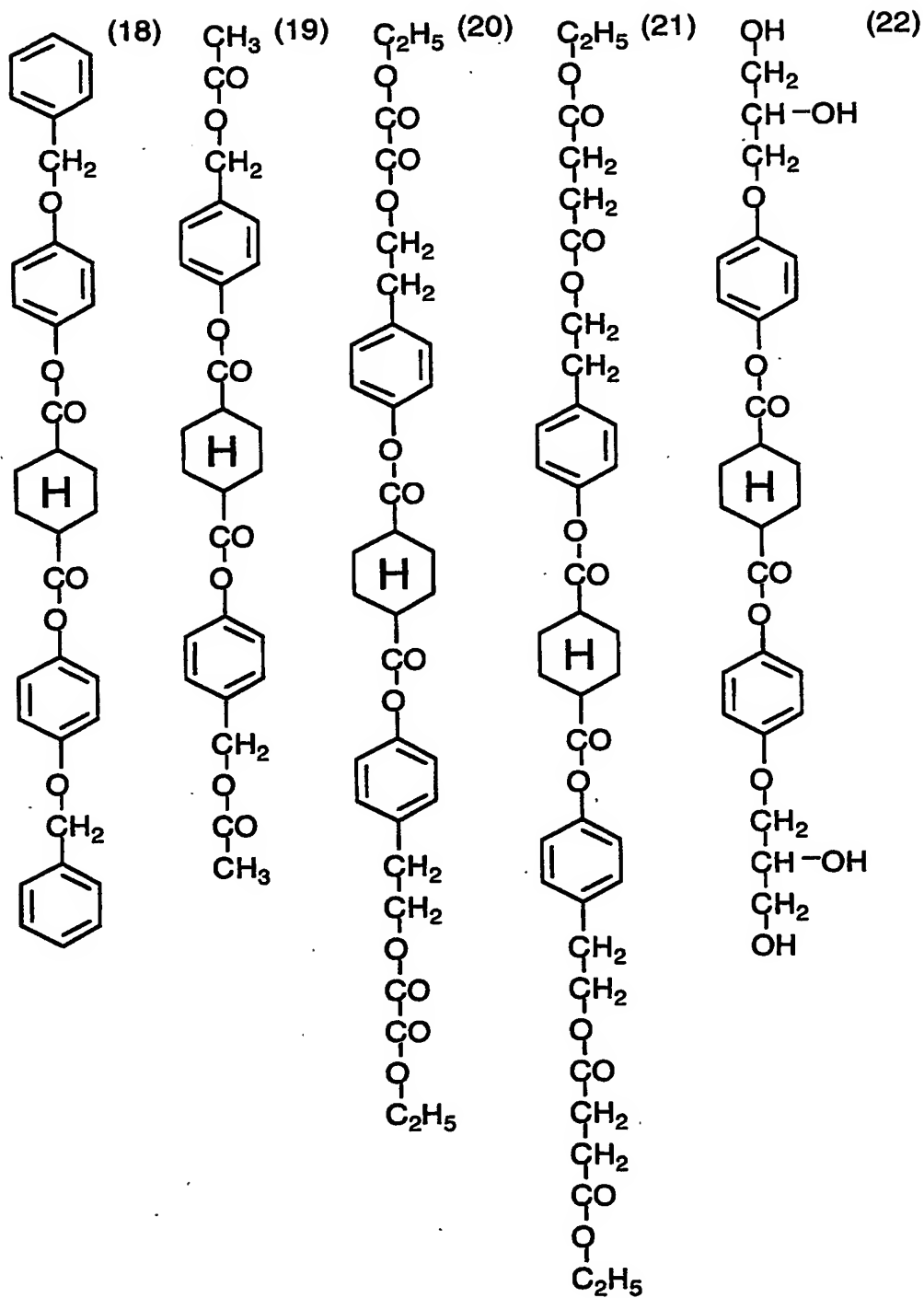
【 0 0 3 9 】

【化 3】



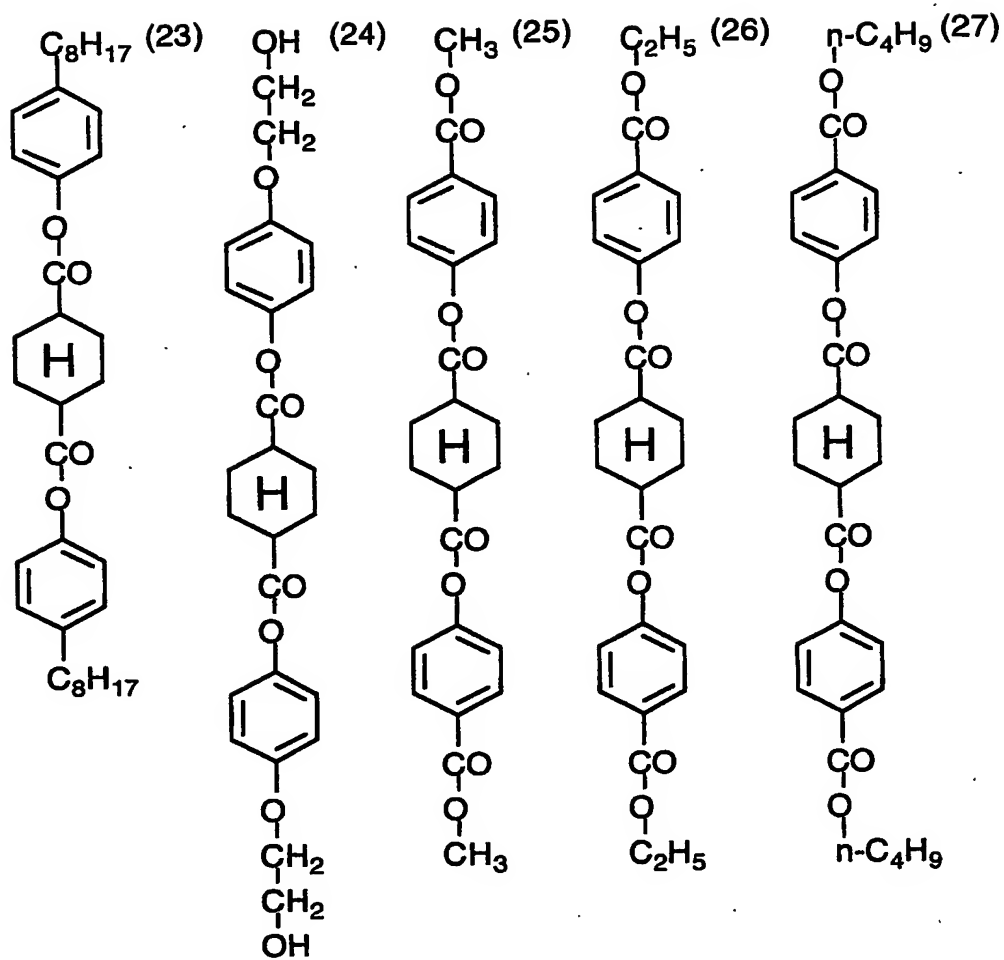
【0040】

【化 4】



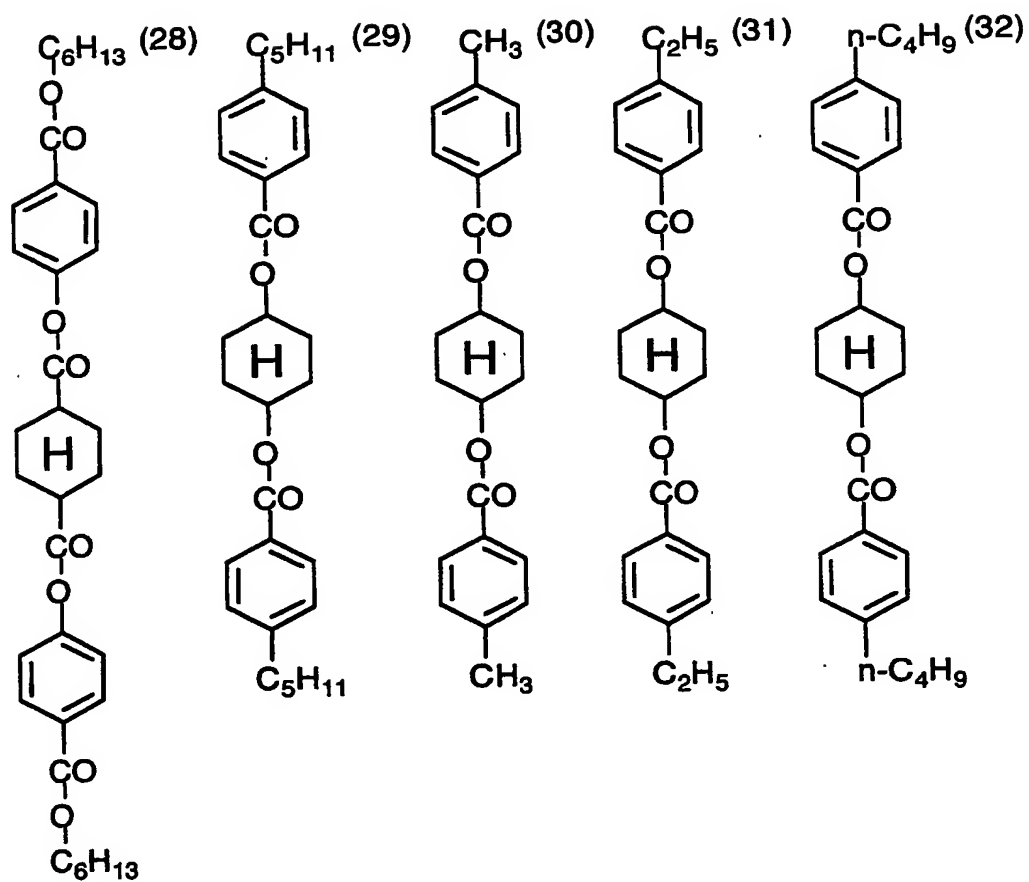
【0041】

【化 5】



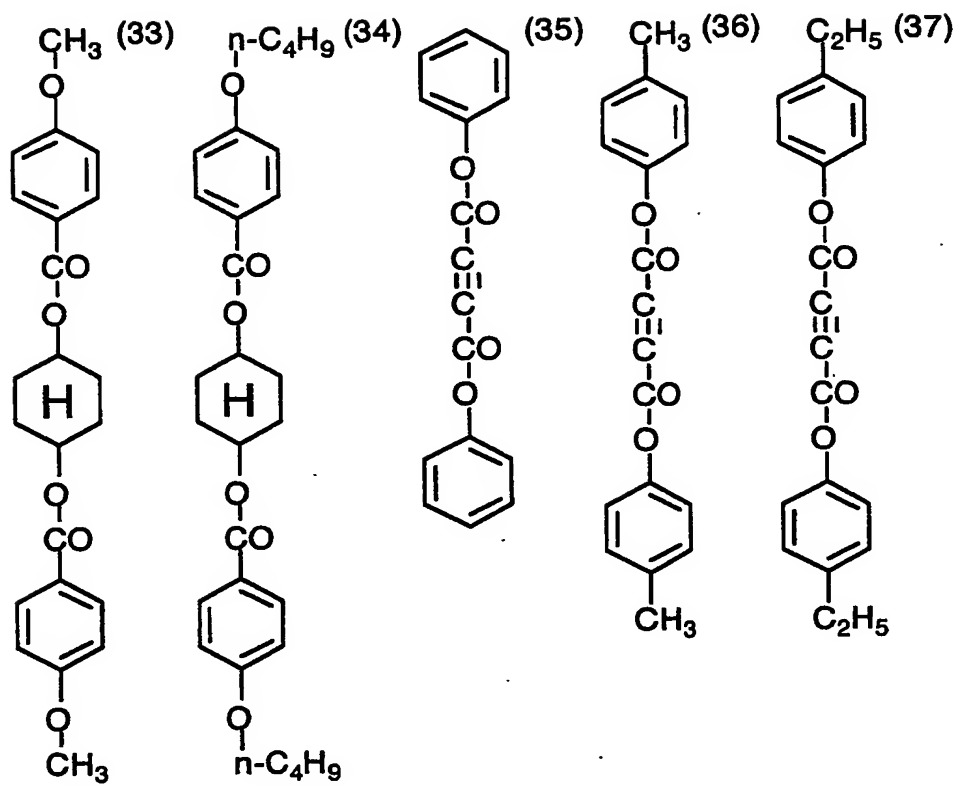
【0042】

【化 6】



【 0 0 4 3 】

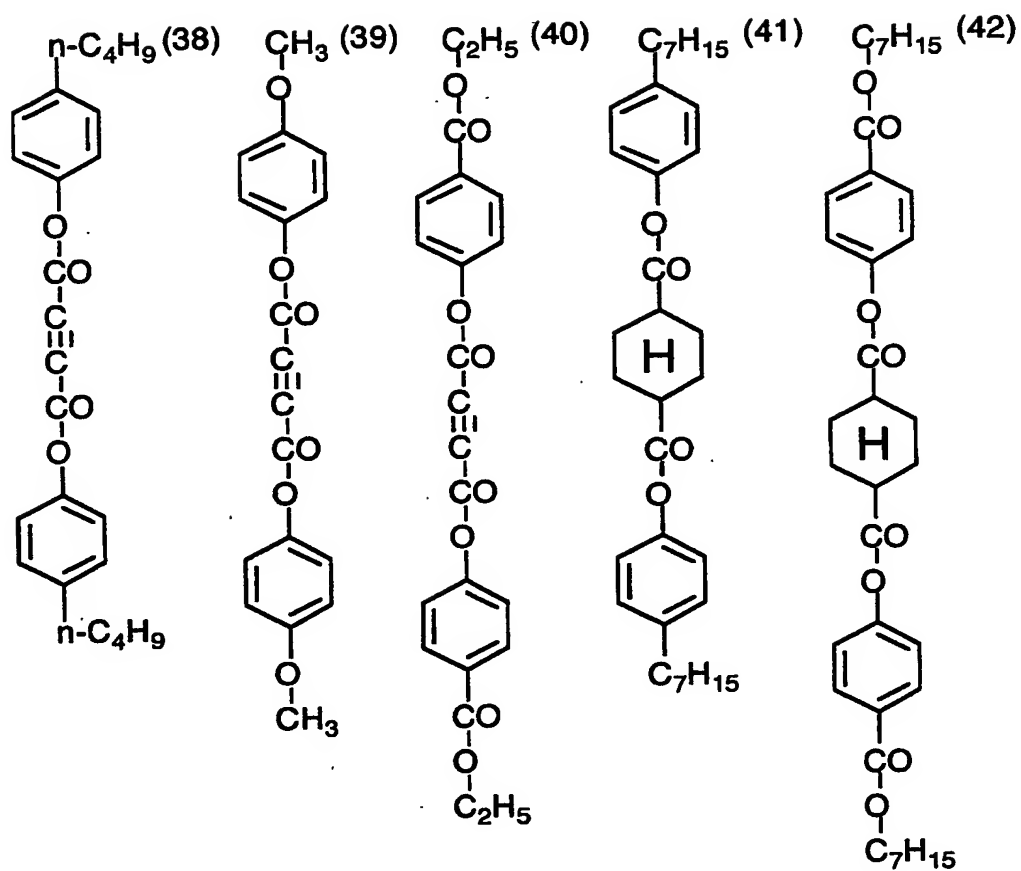
【化 7】



【 0 0 4 4 】

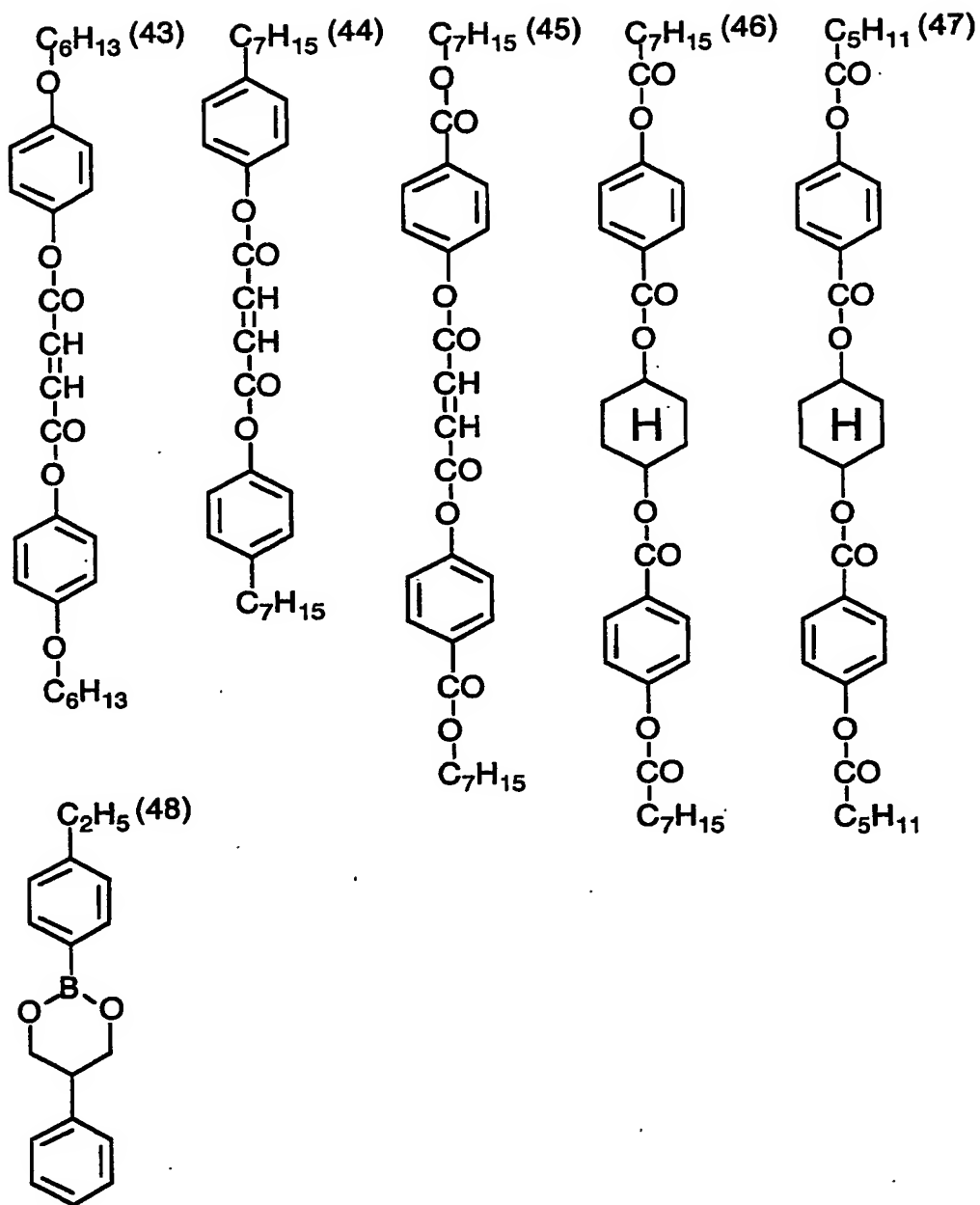


【化 8】



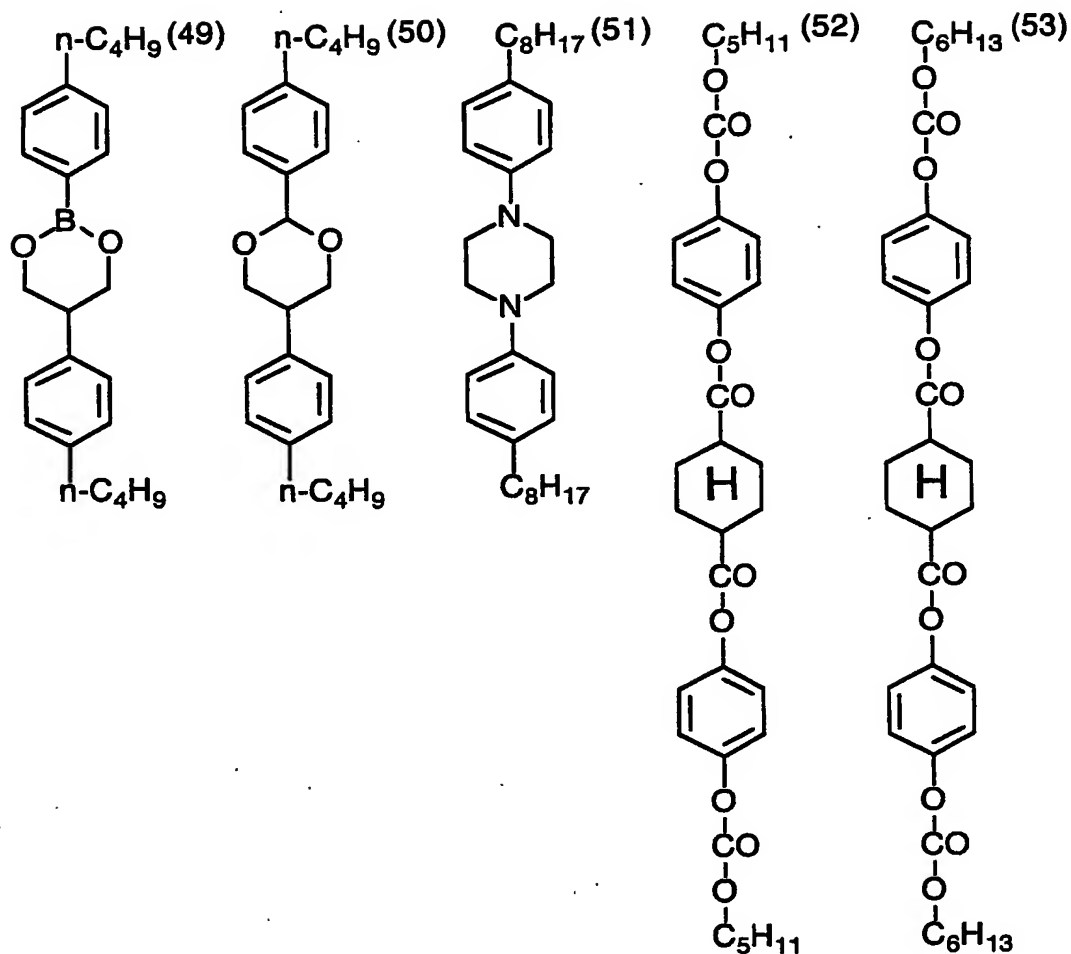
【0045】

【化 9】



【0046】

【化10】

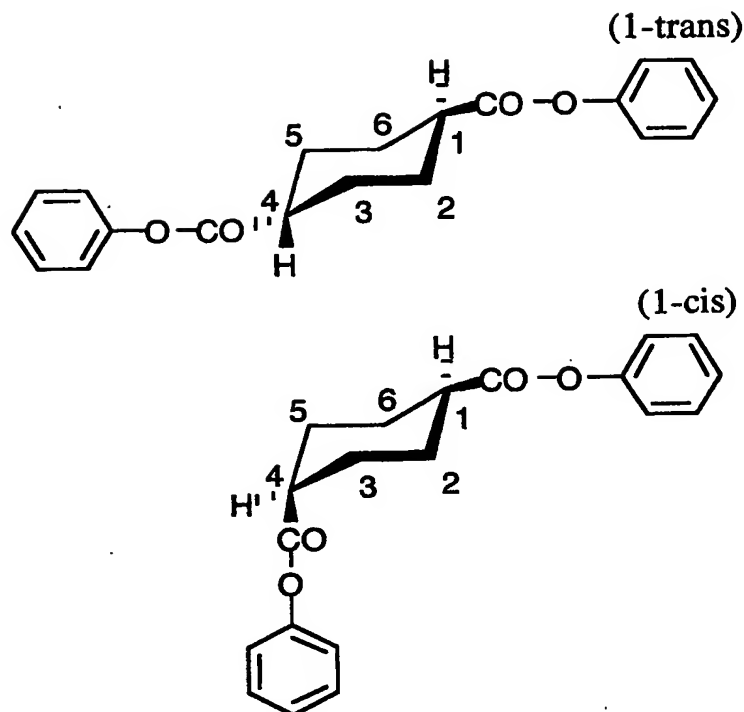


【0047】

具体例(1)～(34)、(41)、(42)、(46)、(47)、(52)、(53)は、シクロヘキサン環の1位と4位とに二つの不斉炭素原子を有する。ただし、具体例(1)、(4)～(34)、(41)、(42)、(46)、(47)、(52)、(53)は、対称なメソ型の分子構造を有するため光学異性体(光学活性)はなく、幾何異性体(トランス型とシス型)のみ存在する。具体例(1)のトランス型(1-trans)とシス型(1-cis)とを、以下に示す。

【0048】

【化 11】



【0049】

前述したように、棒状化合物は直線的な分子構造を有することが好ましい。そのため、トランス型の方がシス型よりも好ましい。

具体例(2)および(3)は、幾何異性体に加えて光学異性体(合計4種の異性体)を有する。幾何異性体については、同様にトランス型の方がシス型よりも好ましい。光学異性体については、特に優劣はなく、D、Lあるいはラセミ体のいずれでもよい。

具体例(43)～(45)では、中心のビニレン結合にトランス型とシス型とがある。上記と同様の理由で、トランス型の方がシス型よりも好ましい。

【0050】

溶液の紫外線吸収スペクトルにおいて最大吸収波長( $\lambda_{\max}$ )が250nmより短波長である棒状化合物を、二種類以上併用してもよい。

棒状化合物は、文献記載の方法を参照して合成できる。文献としては、Mol. Cryst. Liq. Cryst., 53巻、229ページ(1979年)、同89巻、93ページ(1982年)、同145巻、111ページ(1987年)、同170巻、43ページ(1989年)。

年)、J. Am. Chem. Soc., 113巻、1349ページ(1991年)、同118巻、5346ページ(1996年)、同92巻、1582ページ(1970年)、J. Org. Chem., 40巻、420ページ(1975年)、Tetrahedron, 48巻、16号、3437ページ(1992年)を挙げることができる。

レターデーション上昇剤の添加量は、ポリマーの量の0.1乃至30質量%であることが好ましく、0.5乃至20質量%であることがさらに好ましい。

#### 【0051】

##### [ポリマーフィルムの製造]

ソルベントキャスト法によりポリマーフィルムを製造することが好ましい。ソルベントキャスト法では、ポリマーを有機溶媒に溶解した溶液(ドープ)を用いてフィルムを製造する。

有機溶媒は、炭素原子数が2乃至12のエーテル、炭素原子数が3乃至12のケトン、炭素原子数が2乃至12のエステルおよび炭素原子数が1乃至6のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。

エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基(すなわち、 $-O-$ 、 $-CO-$ および $-COO-$ )のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

#### 【0052】

炭素原子数が2乃至12のエーテルの例には、ジメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが含まれる。

炭素原子数が3乃至12のケトンの例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが含まれる。

炭素原子数が2乃至12のエステルの例には、メチルホルメート、エチルホル

メート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが含まれる。

二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが含まれる。

#### 【0053】

炭素原子数が1乃至6のハロゲン化炭化水素としては、メチレンクロリドが代表的である。なお、技術的には、メチレンクロリドのようなハロゲン化炭化水素は問題なく使用できるが、地球環境や作業環境の観点では、有機溶媒はハロゲン化炭化水素を実質的に含まないことが好ましい。「実質的に含まない」とは、有機溶媒中のハロゲン化炭化水素の割合が5質量%未満（好ましくは2質量%未満）であることを意味する。また、製造したセルロースアセテートフィルムから、メチレンクロリドのようなハロゲン化炭化水素が全く検出されないことが好ましい。

#### 【0054】

二種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。複数の有機溶媒を併用する場合、上記のエーテル、ケトン、エステルまたはハロゲン化炭化水素に加えて、アルコールまたは炭化水素を用いることができる。

アルコールの沸点は、30乃至170℃であることが好ましい。アルコールは一価であることが好ましい。アルコールの炭化水素部分は、分岐を有していても、環状であってもよい。炭化水素部分は、飽和脂肪族炭化水素であることが好ましい。アルコールのヒドロキシル基は、第一級～第三級のいずれでもよい。

#### 【0055】

アルコールの例には、メタノール（沸点：64.65℃）、エタノール（78.325℃）、1-プロパノール（97.15℃）、2-プロパノール（82.4℃）、1-ブタノール（117.9℃）、2-ブタノール（99.5℃）、t-ブタノール（82.45℃）、1-ペンタノール（137.5℃）、2-メチル-2-ブタノール（101.9℃）、シクロヘキサノール（161℃）、2-フルオロエタノール（103℃）、2, 2, 2-トリフルオロエタノール（80℃）、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール（109℃）、1,

3-ジフルオロ-2-プロパノール (55℃)、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサ-2-メチル-2-プロパノール (62℃)、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール (59℃)、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロパノール (80℃)、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-ブタノール (114℃)、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール (97℃)、パーフルオロ-tert-ブタノール (45℃)、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-ペンタノール (142℃)、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-1, 5-ペンタンジオール (111.5℃)、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロ-1-オクタノール (95℃)、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ペンタデカフルオロ-1-オクタノール (165℃)、1-(ペンタフルオロフェニル) エタノール (82℃) および 2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンジルアルコール (115℃) が含まれる。

## 【0056】

炭化水素の沸点は、30乃至170℃であることが好ましい。炭化水素は、分岐を有していても、環状であってもよい。芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素のいずれも用いることができる。脂肪族炭化水素は、不飽和であってもよい。炭化水素の例には、シクロヘキサン (沸点: 80.7℃)、ヘキサン (69℃)、ベンゼン (80.1℃)、トルエン (110.6℃) およびキシレン (138.4~144.4℃) が含まれる。

## 【0057】

ポリマー溶液を調製する際に、容器内に不活性ガス (例、窒素ガス) を充填させてもよい。ポリマー溶液の製膜直前の粘度は、製膜の際に流延可能な範囲であればよい。粘度は、10 ps・s~2000 ps・s の範囲が好ましく、30 ps・s~400 ps・s の範囲がさらに好ましい。

## 【0058】

一般的な方法でポリマー溶液を調製できる。一般的な方法とは、0℃以上の温度 (常温または高温) で、処理することを意味する。溶液の調製は、通常のソルトキャスト法におけるドーブの調製方法および装置を用いて実施することが

できる。なお、一般的な方法の場合は、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素（特にメチレンクロリド）を用いることが好ましい。

ポリマーの量は、得られる溶液中に 1 0 乃至 4 0 質量%含まれるように調整する。ポリマーの量は、1 0 乃至 3 0 質量%であることがさらに好ましい。有機溶媒（主溶媒）中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

溶液は、常温（0 乃至 4 0℃）でポリマーと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、ポリマーと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温度は、通常は 4 0℃以上であり、好ましくは 6 0 乃至 2 0 0℃であり、さらに好ましくは 8 0 乃至 1 1 0℃である。

#### 【0 0 5 9】

各成分は予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してもよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。

加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。

容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、掻取翼を設けることが好ましい。

容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解する。調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器のような手段を用いて冷却する。

#### 【0 0 6 0】

冷却溶解法により、溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶



解方法では溶解させることが困難な有機溶媒中にもポリマーを溶解させることができる。なお、通常の溶解方法でポリマーを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。

冷却溶解法では最初に、室温で有機溶媒中にポリマーを攪拌しながら徐々に添加する。

ポリマーの量は、この混合物中に10乃至40質量%含まれるように調整することが好ましい。ポリマーの量は、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

#### 【0061】

次に、混合物を $-100$ 乃至 $-10^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $-80$ 乃至 $-10^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-50$ 乃至 $-20^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $-50$ 乃至 $-30^{\circ}\text{C}$ ）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス-メタノール浴（ $-75^{\circ}\text{C}$ ）や冷却したジエチレングリコール溶液（ $-30$ 乃至 $-20^{\circ}\text{C}$ ）中で実施できる。このように冷却すると、ポリマーと有機溶媒の混合物は固化する。

冷却速度は、 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが好ましく、 $8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることがさらに好ましく、 $12^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速いほど好ましいが、 $10000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が理論的な上限であり、 $1000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が技術的な上限であり、そして $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。

#### 【0062】

さらに、これを $0$ 乃至 $200^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $0$ 乃至 $150^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0$ 乃至 $120^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $0$ 乃至 $50^{\circ}\text{C}$ ）に加温すると、有機溶媒中にポリマーが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。

加温速度は、 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが好ましく、 $8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることがさらに好ましく、 $12^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが最も好ましい。加温速度は、速いほど好ましいが、 $10000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が理論的な上限であり、 $1000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が技術的な上限であり、そして $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が実用的な上限である。なお、加温速度

は、加温を開始する時の温度と最終的な加温温度との差を加温を開始してから最終的な加温温度に達するまでの時間で割った値である。

以上のようにして、均一な溶液が得られる。なお、溶解が不十分である場合は冷却、加温の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。

#### 【0063】

冷却溶解法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加温操作において、冷却時に加圧し、加温時の減圧すると、溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。

なお、セルロースアセテート（酢化度：60.9%、粘度平均重合度：299）を冷却溶解法によりメチルアセテート中に溶解した20質量%の溶液は、示差走査熱量測定（DSC）によると、33℃近傍にゾル状態とゲル状態との疑似相転移点が存在し、この温度以下では均一なゲル状態となる。従って、この溶液は疑似相転移温度以上、好ましくはゲル相転移温度プラス10℃程度の温度で保つ必要がある。ただし、この疑似相転移温度は、セルロースアセテートの酢化度、粘度平均重合度、溶液濃度や使用する有機溶媒により異なる。

#### 【0064】

調製したポリマー溶液（ドープ）から、ソルベントキャスト法によりポリマーフィルムを製造する。

ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が18乃至35%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。

ドーブは、表面温度が10℃以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましい。流延してから2秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムをドラムまたはバンドから剥ぎ取り、さらに100から160℃まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラムまたはバンドの表面温度においてドーブがゲル化することが必要である。

## 【0065】

また、複数のポリマー溶液（ドーブ）を調製し、ソルベントキャスト法により2層以上を流延して、ポリマーフィルムを作製してもよい。

ドーブは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドーブは、固形分量が10～40質量%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。

## 【0066】

複数のポリマー溶液を流延する場合、支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からポリマーを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製する方法（特開昭61-158414号、特開平1-122419号、同11-198285号の各公報記載）が適用できる。また、2つの流延口からポリマー溶液を流延することによってもフィルムを作製する方法（特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、同61-947245号、同61-104813号、同61-158413号、特開平6-134933号の各公報記載）を実施してもよい。さらに、高粘度ポリマー溶液の流れを低粘度のポリマー溶液で包み込み、その高、低粘度のポリマー溶液を同時に押出すポリマーフィルム流延方法（特開昭56-162617号公報記載）も採用できる。

## 【0067】

あるいは、二個の流延口を用い、第一の流延口により支持体に成型したフィルムを剥ぎ取り、支持体面に接していた側に第二の流延を行なうことでより、フィ

フィルムを作製する方法（特公昭44-20235号公報記載）を採用してもよい。

流延する複数のポリマー溶液は、同一の溶液でもよい。複数のポリマー層に機能を持たせるために、その機能に応じたポリマー溶液を、それぞれの流延口から押出してもよい。

フィルムを製造するためのポリマー溶液は、他の機能層（例、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、UV吸収層、偏光膜）の塗布液と同時に流延することできる。

#### 【0068】

単層流延では、必要なフィルム厚さにするためには高濃度で高粘度のポリマー溶液を押出すことが必要である。その場合、ポリマー溶液の安定性が悪く、固形物が発生し、ブツ故障となったり、平面性が不良になる場合がある。複数のポリマー溶液を流延口から流延すると、高粘度の溶液を同時に支持体上に押出すことができ、平面性も良化し優れた面状のフィルムが作製できる。また、濃厚なポリマー溶液を用いることで、乾燥負荷の低減化が達成でき、フィルムの生産スピードを高めることができる。

#### 【0069】

ポリマーフィルムには、機械的物性を改良するため、または乾燥速度を向上するために、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェート（TPP）およびトリクレジルホスフェート（TCP）が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート（DMP）、ジエチルフタレート（DEP）、ジブチルフタレート（DBP）、ジオクチルフタレート（DOP）、ジフェニルフタレート（DPP）およびジエチルヘキシルフタレート（DEHP）が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル（OACTE）およびO-アセチルクエン酸トリブチル（OACTB）が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。フタル酸エステル系可塑剤（DMP、DEP、DBP、DO

P、DPP、DEHP) が好ましく用いられる。DEPおよびDPPが特に好ましい。

可塑剤の添加量は、ポリマーの量の0.1乃至25質量%であることが好ましく、1乃至20質量%であることがさらに好ましく、3乃至15質量%であることが最も好ましい。

#### 【0070】

ポリマーフィルムには、劣化防止剤（例、酸化防止剤、過酸化分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン）を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平3-199201号、同5-1907073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、調製する溶液（ドープ）の0.01乃至1質量%であることが好ましく、0.01乃至0.2質量%であることがさらに好ましい。添加量が0.01質量%未満であると、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添加量が1質量%を越えると、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト（滲み出し）が認められる場合がある。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）、トリベンジルアミン（TBA）を挙げることができる。

#### 【0071】

ポリマーフィルムには、製造時のハンドリング性向上のために、片面または両面にマット剤とポリマーを含有するマット層を設けてもよい。マット剤およびポリマーについては特開平10-44327に記載されている素材を好適に用いることができる。

#### 【0072】

ポリマーフィルムの厚さは、10乃至200  $\mu\text{m}$ が好ましく、20乃至150  $\mu\text{m}$ がさらに好ましく、最も好ましくは30乃至140  $\mu\text{m}$ である。

ポリマーフィルムの複屈折は、550 nmの光で、0.00196乃至0.01375であることが好ましく、0.00168乃至0.006875がさらに好ましく、最も好ましくは0.00275乃至0.00458である。

#### 【0073】

## 〔延伸処理〕

ポリマーフィルムは、延伸処理によりレターデーションを調整することができる。

延伸倍率（元の長さに対する延伸による増加分の比率）は、3乃至100%であることが好ましく、5乃至80%であることがさらに好ましく、10乃至60%であることが最も好ましい。

## 【0074】

延伸処理は、一軸延伸または二軸延伸が好ましい。

二軸延伸には、同時二軸延伸法と逐次二軸延伸法がある。連続製造には、逐次二軸延伸方法が適している。逐次二軸延伸方法では、バンドもしくはドラムにドープを流延した後、フィルムを剥ぎ取り、幅方向（または長手方法）に延伸した後、長手方向（または幅方向）に延伸する。

## 【0075】

幅方向に延伸する方法は、特開昭62-115035号、特開平4-152125号、同4-284211号、同4-298310号、同11-48271号の各公報に記載されている。フィルムの延伸は、常温または加熱条件下で実施する。加熱温度は、フィルムのガラス転移温度以下であることが好ましい。フィルムの延伸処理は、乾燥処理中に実施してもよい。溶媒が残存する状態でのフィルムの延伸は、特別な効果が得られる場合がある。

長手方向の延伸の場合、フィルムの搬送ローラーの速度を調節して、フィルムの剥ぎ取り速度よりもフィルムの巻き取り速度の方を速くすると、フィルムを容易に延伸できる。幅方向の延伸の場合、フィルムの中をテンターで保持しながら搬送して、テンターの中を徐々に広げることによってもフィルムを延伸できる。フィルムの乾燥後に、延伸機を用いて延伸すること（好ましくはロング延伸機を用いる一軸延伸）も実施できる。

## 【0076】

流延から後乾燥までの工程は、空気雰囲気下ではなく、不活性ガス（例、窒素ガス）の雰囲気下で実施することもできる。一般的な巻き取り機を、ポリマーフィルムの製造に用いることができる。巻き取り方法は、定テンション法、定トル

ク法、テーパーテンション法、あるいは内部応力一定のプログラムテンションコントロール法が採用できる。

【0077】

〔ポリマーフィルムの表面処理〕

ポリマーフィルムは、表面処理を施すことが好ましい。表面処理には、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理または紫外線照射処理が挙げられる。また、表面処理に代えて、または表面処理に加えて下塗り層（特開平7-333433号公報記載）を設けてもよい。

フィルムの平面性を保持する観点から、表面処理においてポリマーフィルムの温度を $T_g$ （ポリマーのガラス転移温度）以下、具体的には $150^{\circ}\text{C}$ 以下とすることが好ましい。

ポリマーフィルムを、偏光板の透明保護膜として使用する場合、偏光膜との接着性の観点から、酸処理またはアルカリ処理を実施することが特に好ましい。ポリマーがセルロースエステルの場合、酸処理またはアルカリ処理は、セルロースエステルに対するケン化処理として機能する。

【0078】

ポリマーフィルムに対しては、アルカリ溶液を用いてケン化処理を実施することが特に好ましい。

アルカリ溶液を用いてるケン化処理は、フィルム表面をアルカリ溶液に浸漬した後、酸性溶液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行うことが好ましい。

アルカリ溶液は、水酸化カリウム溶液または水酸化ナトリウム溶液が好ましい。溶媒は、水が好ましい。水酸化イオンの規定濃度は、 $0.1$ 乃至 $3.0\text{N}$ の範囲が好ましく、 $0.5$ 乃至 $2.0\text{N}$ の範囲がさらに好ましい。アルカリ溶液温度は、室温乃至 $90^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $40$ 乃至 $70^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。

ポリマーフィルムにアルカリ溶液を塗布してケン化する方法も採用できる。塗布方法の溶媒は、有機溶媒または有機溶媒と水との混合溶媒が好ましい。有機溶媒の例には、アルコール（例、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロピルアルコール）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン）および多価アルコール（例、プロピレングリコール、エチレングリコール）が含まれる。二種

類以上の有機溶媒を併用してもよい。

#### 【0079】

表面処理後のポリマーフィルムの表面エネルギーは  $55 \text{ mN/m}$  以上であることが好ましく、 $60$  乃至  $75 \text{ mN/m}$  以下であることがさらに好ましい。

ポリマーフィルムの表面エネルギーは、「ぬれの基礎と応用」（リアライズ社 1989. 12. 10 発行）に記載のように接触角法、湿潤熱法、および吸着法により求めることができる。接触角法を用いることが好ましい。

具体的には、表面エネルギーが既知である 2 種の溶液をポリマーフィルムに滴下し、液滴の表面とフィルム表面との交点において、液滴に引いた接線とフィルム表面のなす角で、液滴を含む方の角を接触角と定義し、計算によりフィルムの表面エネルギーを算出する。

#### 【0080】

##### 〔配向膜〕

ポリマーフィルムそのものを光学補償シートとして用いることができる。

ポリマーフィルムを支持体として、液晶性化合物から光学異方性層を形成してもよい。液晶性化合物を配向させるため、ポリマーフィルムと光学異方性層との間に、配向膜を設けることが好ましい。

液晶性化合物の配向後にその配向状態を固定すれば、配向膜はその役割を果たしているために、光学補償シートの構成要素としては必ずしも必須ではない。すなわち、配向状態が固定された配向膜上の光学異方性層のみをポリマーフィルム上に転写して光学補償シートを作製することもできる。

#### 【0081】

配向膜は、液晶性化合物の配向方向を規定する機能を有する。配向膜は、有機化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、あるいはラングミュアープロジェクト法（LB 膜）による有機化合物（例、 $\omega$ -トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ステアрил酸メチル）の累積のような手段で、設けることができる。さらに、電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。配向膜は、ポリマーのラビング処理により形成すること



が好ましい。

【 0 0 8 2 】

配向膜は、ポリマーのラビング処理により形成することが好ましい。

二種類以上のポリマーを併用してもよい。

光学補償シートで耐久性が確保するため、配向膜をポリマーフィルム上に塗設した後から、光学補償シートを得るまでのいずれの段階で、配向膜のポリマーを架橋させる処理を実施することが好ましい。

二種類以上のポリマーを架橋させ、ラビング処理することにより配向膜を形成することがさらに好ましい。少なくとも一種類のポリマーとして、それ自体架橋可能なポリマーか、架橋剤により架橋されるポリマーを用いることが好ましい。

架橋構造は、官能基を有するポリマーを、光、熱あるいはpH変化により、ポリマー間で反応させて形成することもできる。また、反応活性の高い化合物を架橋剤として用い、ポリマー間に架橋剤に由来する結合基を導入して、ポリマー間を架橋することもできる。

【 0 0 8 3 】

ポリマーの架橋は、ポリマーまたはポリマーと架橋剤との混合物を含む配向膜塗布液を、ポリマーフィルム上に塗布したのち、架橋反応（例えば、加熱）により実施される。

配向膜のポリマーは、ポリマーフィルム上に配向膜塗布液を塗布し、加熱乾燥することで架橋させることができる。行われることが一般的である。この塗布液の加熱温度を低く設定して、後述の光学異方性層を形成する際の加熱処理の段階で配向膜の十分な架橋を行うことが好ましい。

配向膜上に液晶性化合物から形成する光学異方性層の配向性を考えると、液晶性化合物を配向させた後、配向膜のポリマーを十分に架橋させる処理を実施することも好ましい。

【 0 0 8 4 】

配向膜に用いるポリマーの例には、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレン、ポリマレイミド、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリ（N-メチロールアクリルアミド）、ゼラチ

ン、ポリビニルトルエン、クロロスルホン化ポリエチレン、セルロースニトレート、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリカーボネートが含まれる。また、カップリング剤（例、シランカップリング剤）から、配向膜のポリマーを形成することもできる。

二種類以上の繰り返し単位からなるコポリマーを用いてもよい。コポリマーの例には、アクリル酸／メタクリル酸共重合体、スチレン／マレインイミド共重合体、スチレン／ビニルトルエン共重合体、酢酸ビニル／塩化ビニル共重合体およびエチレン／酢酸ビニル共重合体が含まれる。

配向膜に用いるポリマーは、水溶性ポリマーであることが好ましい。水溶性ポリマーは、ポリ（N-メチロールアクリルアミド）、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールが好ましく、ゼラチン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールがさらに好ましく、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールが最も好ましい。疎水性基が結合している変性ポリビニルアルコールが特に好ましい。

重合度の異なるポリビニルアルコールまたは変性ポリビニルアルコールを二種類併用することも好ましい。

#### 【 0 0 8 5 】

ポリビニルアルコールまたは変性ポリビニルアルコールのケン化度は、70乃至100%が好ましく、80乃至100%がさらに好ましく、85乃至95%が最も好ましい。ポリビニルアルコールまたは変性ポリビニルアルコールの重合度は、100乃至3000が好ましい。

変性ポリビニルアルコールは、共重合変性、連鎖移動変性、またはブロック重合変性により形成できる。

共重合変性における変性基の例には、 $-\text{COONa}$ 、 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$  および  $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$  が含まれる。Rは、水素原子またはアルキル基である。

連鎖移動変性における変性基の例には、 $-\text{COONa}$ 、 $-\text{SH}$  および  $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$  が含まれる。

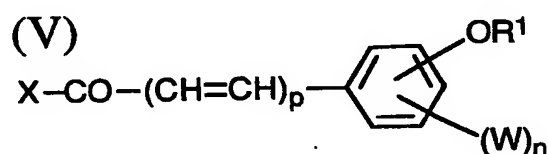
ブロック重合変性における変性基の例には、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$  が含まれる。R は、水素原子またはアルキル基である。

【0086】

下記式 (V) で表わされる化合物を、ポリビニルアルコールの変性剤として用いること特に好ましい。

【0087】

【化12】



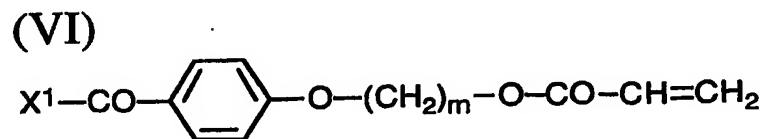
【0088】

式 (V) において、 $\text{R}^1$  は、アルキル基、アクリロイルアルキル基、メタクリロイルアクリル基、アクリロイルオキシアルキル基、メタクリロイルオキシアクリル基またはエポキシアルキル基であり；W は、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基であり；X は、式 (V) で表わされる化合物が、活性エステル、酸無水物または酸ハロゲン化物を形成するために必要な原子群であり；p は、0 または 1 であり；そして、n は、0 乃至 4 の整数である。

ポリビニルアルコールの変性剤は、下記式 (VI) で表されることがさらに好ましい。

【0089】

【化13】



【0090】

式 (VI) において、 $X^1$  は、式 (VI) で表される化合物が、活性エステル、酸無水物または酸ハロゲン化物を形成するために必要な原子群であり；そして、 $m$  は、2 乃至 24 の整数である。

式 (V) で表わされる変性剤は、未変性のポリビニルアルコールのみではなく、変性済みのポリビニルアルコール（共重合変性、連鎖移動変性、ブロック重合変性）に対して作用させることもできる。変性ポリビニルアルコールの例は、特開平 9-152509 号公報に記載がある。

変性ポリビニルアルコールの合成方法、可視吸収スペクトルの測定方法および変性基導入率の決定方法は、特開平 8-338913 号公報に記載がある。

#### 【0091】

架橋剤として、アルデヒド類、 $N$ -メチロール化合物、ジオキサン誘導体、カルボキシル基を活性化することにより作用する化合物、活性ビニル化合物、活性ハロゲン化合物、イソオキサゾール類あるいはジアルデヒド澱粉を用いることができる。アルデヒド類の例には、ホルムアルデヒド、グリオキサールおよびグルタルアルデヒドが含まれる。 $N$ -メチロール化合物の例には、ジメチロール尿素およびメチロールジメチルヒダントインが含まれる。ジオキサン誘導体の例には、2, 3-ジヒドロキシジオキサンが含まれる。カルボキシル基を活性化することにより作用する化合物の例には、カルベニウム、2-ナフタレンスルホナート、1, 1-ビスピロリジノー-1-クロロピリジニウムおよび 1-モルホリノカルボニル-3-(スルホナトアミノメチル)が含まれる。活性ビニル化合物の例には、1, 3, 5-トリアクロイル-ヘキサヒドロ- $s$ -トリアジン、ビス(ビニルスルホン)メタンおよび $N, N'$ -メチレンビス- $[\beta$ -(ビニルスルホニル)プロピオンアミド]が含まれる。活性ハロゲン化合物の例には、2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ- $s$ -トリアジンが含まれる。二種類以上の架橋剤を併用してもよい。

架橋剤は、水溶性ポリマー、特にポリビニルアルコールまたは変性ポリビニルアルコールに特に有効である。生産性を考慮すると、反応活性の高いアルデヒド類、特にグルタルアルデヒドが好ましい。

#### 【0092】

架橋剤を多く添加すると、配向膜の耐湿性が改善される。架橋剤の使用量が多すぎると、配向膜の配向機能が低下する。ポリマーに対する架橋剤の添加量は、0.1乃至20質量%の範囲にあることが好ましく、0.5乃至15質量%の範囲にあることがさらに好ましい。

配向膜は、架橋反応が終了した後でも、反応しなかった架橋剤をある程度は含む。残存する架橋剤の量は、配向膜中に1.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがさらに好ましい。配向膜中に1.0質量%を超える量で未反応の架橋剤が含まれていると、配向膜の耐久性が低下する。すなわち、多量の架橋剤が残存する配向膜を液晶表示装置に使用すると、装置を長期使用、あるいは高温高湿の雰囲気下に長期間放置した場合に、レチキュレーションが発生することがある。

#### 【0093】

配向膜は、ポリマーを含む溶液、あるいはポリマーと架橋剤を含む溶液を、ポリマーフィルム上に塗布した後、加熱乾燥し（架橋させ）、ラビング処理することにより形成することができる。架橋反応は、塗布液をセルロースアセテートフィルム上に塗布した後、任意の時期に行なってもよい。

ポリビニルアルコールのような水溶性ポリマーを配向膜形成材料として用いる場合、その塗布液を作製するための溶媒は、消泡作用のある有機溶媒（例、メタノール）とするか、あるいは有機溶媒と水の混合溶媒とすることが好ましい。メタノールと水との混合溶媒を用いる場合、混合溶媒中のメタノールは、1質量%以上であることが好ましく、9質量%以上であることがさらに好ましい。メタノールをしようすると、泡の発生が抑えられ、配向膜、更には光学異方性層の表面の欠陥が著しく減少する。

塗布方法には、スピンコーティング法、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、エクストルージョンコーティング法、バーコーティング法およびE型塗布法を挙げることができる。特にE型塗布法が好ましい。

#### 【0094】

配向膜の膜厚は、0.1乃至10 $\mu$ mの範囲が好ましい。加熱乾燥は、加熱温度が20乃至110℃の範囲で実施することが好ましく、60乃至100℃がさ

らに好ましく、80乃至100℃が最も好ましい。乾燥時間は、1分乃至36時間が好ましく、5乃至30分間がさらに好ましい。塗布液のpHは、使用する架橋剤に最適な値に設定することが好ましい。架橋剤がグルタルアルデヒドの場合、pHは4.5乃至5.5の範囲にあることが好ましく、pH5であることが特に好ましい。

## 【0095】

ラビング処理は、液晶表示装置の製造で広く採用されている方法と同様である。すなわち、配向膜の表面を、紙、ガーゼ、フェルト、ゴム、ナイロン繊維あるいはポリエステル繊維を用いて一定方向に擦ることにより、配向機能を得る。一般には、長さ及び太さが均一な繊維を平均的に植毛した布を用いて、数回程度ラビングを行うことにより実施される。

## 【0096】

## [光学異方性層]

光学異方性層は、配向膜の上に、液晶性化合物から形成する。

光学異方性層に用いる液晶性化合物には、棒状液晶性化合物および円盤状液晶性化合物が含まれる。液晶性化合物は、高分子液晶でもよい。さらに、低分子液晶が架橋され液晶性を示さなくなった化合物から光学異方性層が形成されていてもよい。

光学異方性層は、液晶性化合物および必要に応じて重合性開始剤や任意の成分を含む塗布液を、配向膜の上に塗布することで形成できる。

## 【0097】

塗布液の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド（例、N，N-ジメチルホルムアミド）、スルホキシド（例、ジメチルスルホキシド）、ヘテロ環化合物（例、ピリジン）、炭化水素（例、ベンゼン、ヘキサン）、アルキルハライド（例、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロエタン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸ブチル）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン）、エーテル（例、テトラヒドロフラン、1，2-ジメトキシエタン）が含まれる。アルキルハライドおよびケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

塗布液の塗布は、公知の方法（例、ワイヤーバーコーティング法、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法）により実施できる。

光学異方性層の厚さは、0.1乃至20  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.5乃至15  $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、1乃至10  $\mu\text{m}$ であることが最も好ましい。

#### 【0098】

棒状液晶性化合物としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノピフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。

棒状液晶性化合物には、金属錯体も含まれる。また、棒状液晶性化合物を繰り返し単位中に含む液晶ポリマーも、棒状液晶性化合物として用いることができる。言い換えると、棒状液晶性化合物は、（液晶）ポリマーと結合していてもよい。

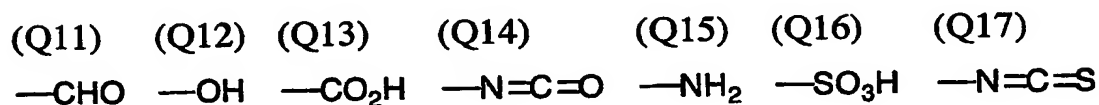
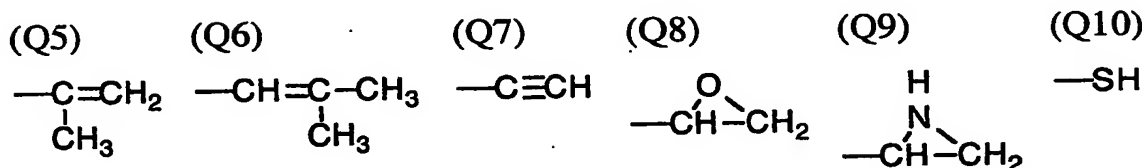
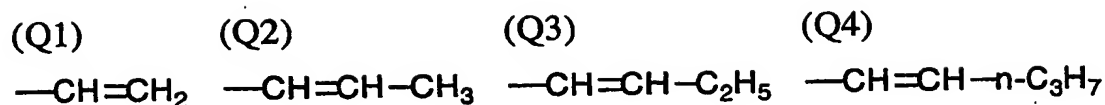
棒状液晶性化合物については、季刊化学総説第22巻液晶の化学（1994）日本化学会編の第4章、第7章および第11章、および液晶デバイスハンドブック日本学術振興会第142委員会編の第3章に記載がある。

棒状液晶性化合物の複屈折率は、0.001乃至0.7の範囲にあることが好ましい。

棒状液晶性化合物は、その配向状態を固定するために、重合性基を有することが好ましい。重合性基（Q）の例を、以下に示す。

#### 【0099】

## 【化14】



## 【0100】

重合性基は、不飽和基（Q1～Q7）またはエポキシ基（Q8）であることが好ましく、不飽和基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和基（Q1～Q6）であることが最も好ましい。

## 【0101】

棒状液晶性化合物よりも、円盤状（ディスコティック）液晶性化合物の方が好ましい。

円盤状液晶性化合物の例としては、C. Destradeらの研究報告、Mol. Cryst. 71巻、111頁（1981年）に記載されているベンゼン誘導体、C. Destradeらの研究報告、Mol. Cryst. 122巻、141頁（1985年）、Physics lett, A, 78巻、82頁（1990）に記載されているトルキセン誘導体、B. Kohneらの研究報告、Angew. Chem. 96巻、70頁（1984年）に記載されたシクロヘキサン誘導体及びJ. M. Lehnらの研究報告、J. Chem. Commun. , 1794頁（1985年）、J. Zhangらの研究報告、J. Am. Chem. Soc. 116巻、2655頁（1994年）に記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイクルを挙げることができる。

## 【0102】

円盤状液晶性化合物は、一般的な分子構造として、上記の分子中心の母核に対して放射線状に、直鎖のアルキル基やアルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基が



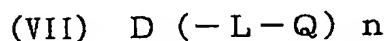
置換した構造の化合物であって、液晶性を示す。また、円盤状液晶性化合物から形成する光学異方性層は、最終的な層に含まれる物質が前記化合物である必要はない。例えば、低分子の円盤状液晶性化合物が熱や光で反応する基を有しており、結果的に熱や光で反応により重合または架橋し、高分子量化し液晶性を失ってもよい。

円盤状液晶性化合物の例は、特開平8-50206号公報に記載されている。円盤状液晶性化合物の重合については、特開平8-27284号公報に記載がある。

## 【0103】

円盤状液晶性化合物を重合により固定するためには、円盤状液晶性化合物の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させる必要がある。ただし、円盤状コアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に、連結基を導入する。従って、重合性基を有する円盤状液晶性化合物は、下記式 (VII) で表わされることが好ましい。

## 【0104】

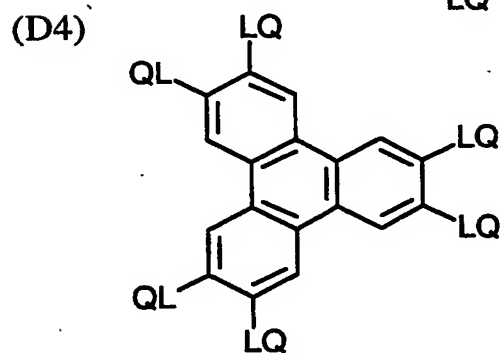
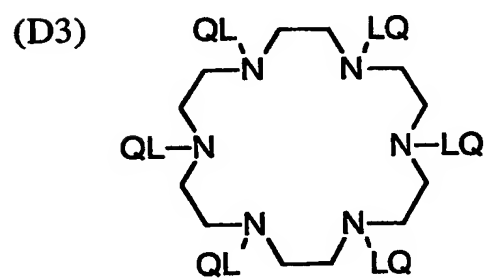
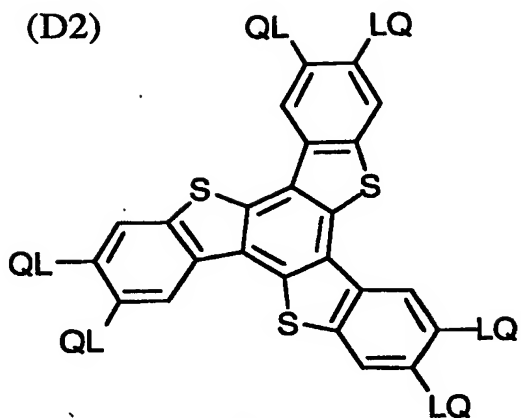
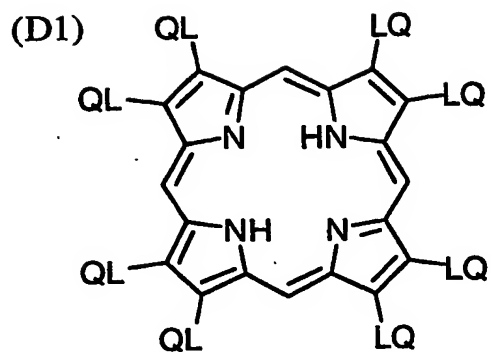


式中、Dは円盤状コアであり；Lは二価の連結基であり、Qは重合性基であり、そして、nは4乃至12の整数である。

円盤状コア(D)の例を以下に示す。以下の各例において、LQ(またはQL)は、二価の連結基(L)と重合性基(Q)との組み合わせを意味する。

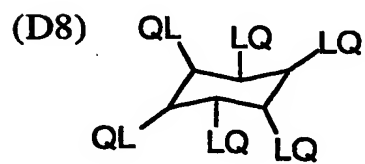
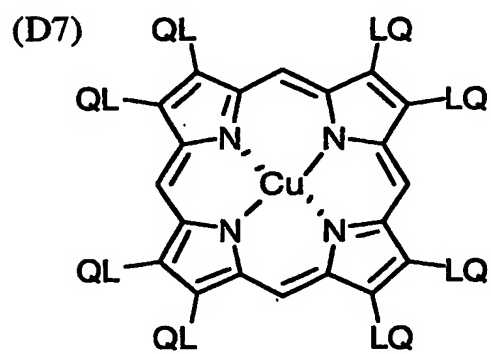
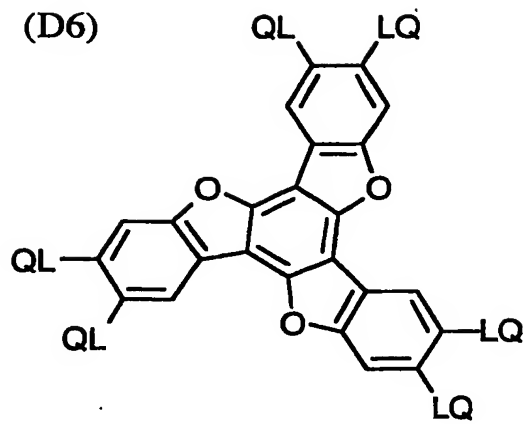
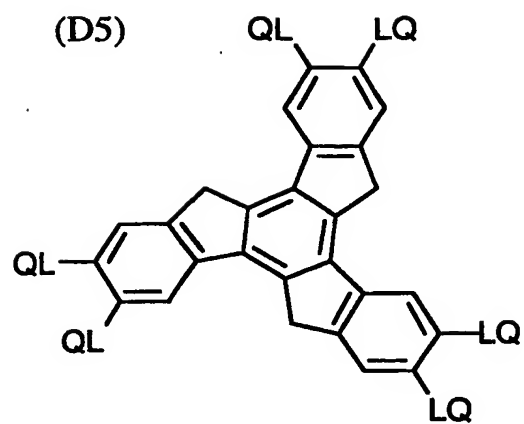
## 【0105】

【化 15】



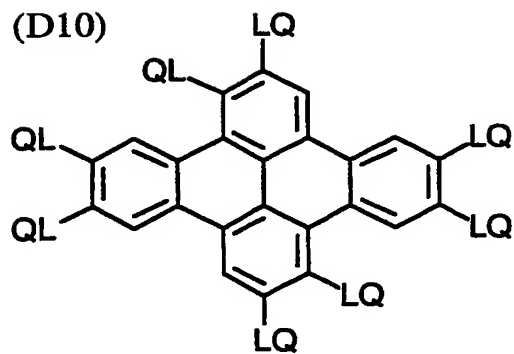
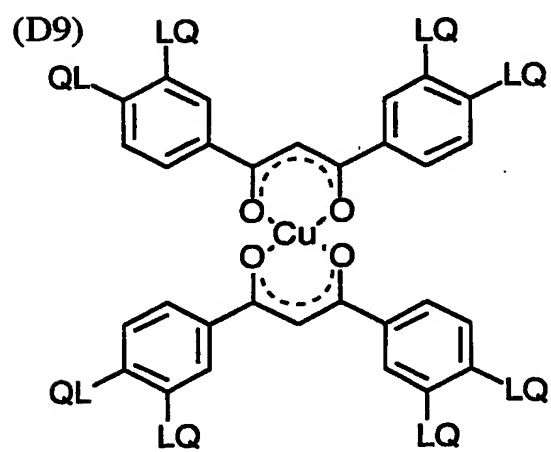
【0106】

【化16】



【0107】

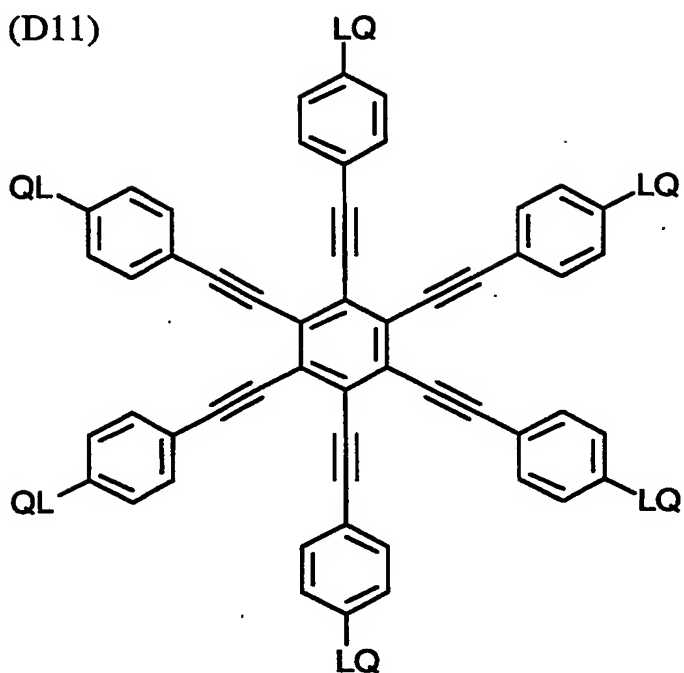
【化17】



【0108】

【化 18】

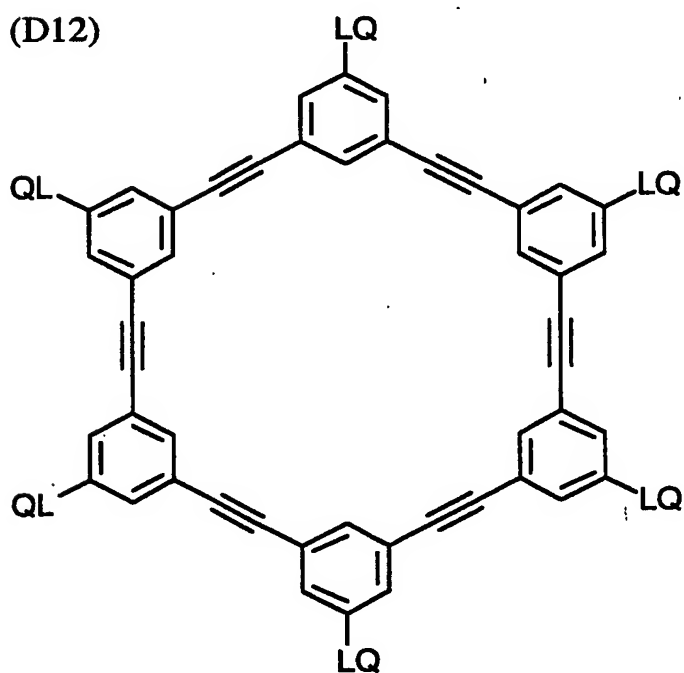
(D11)



【0109】

【化 19】

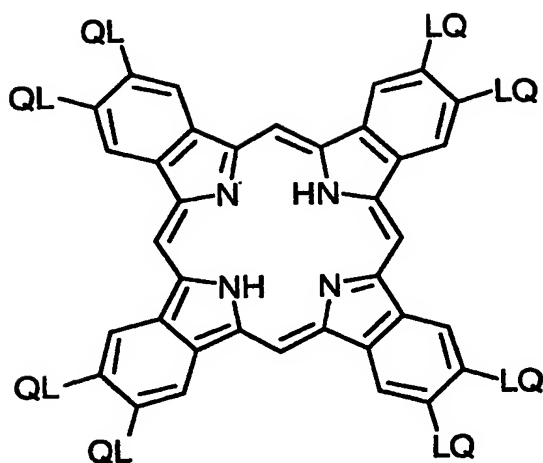
(D12)



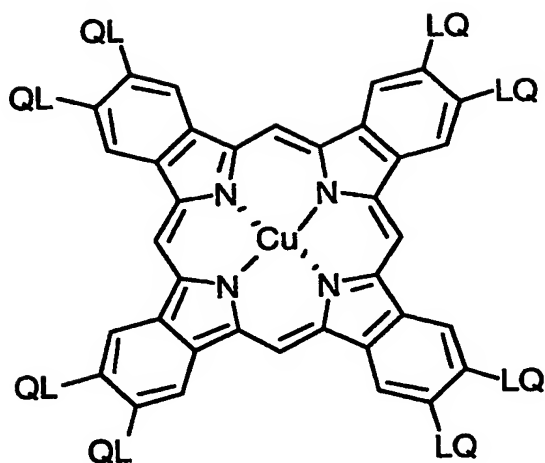
【0110】

【化20】

(D13)



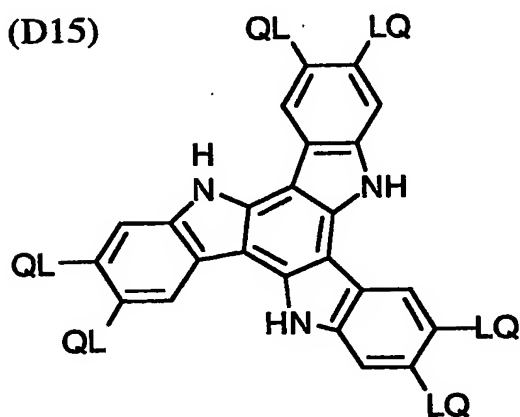
(D14)



【0111】

【化21】

(D15)



【0112】

式 (VII)において、二価の連結基 (L) は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。二価の連結基 (L) は、アルキレン基、アリーレン基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ および $-\text{S}-$ からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた二価の連結基で

あることがさらに好ましい。二価の連結基 (L) は、アルキレン基、アリーレン基、 $-\text{CO}-$ および $-\text{O}-$ からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた二価の連結基であることが最も好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましい。アルケニレン基の炭素原子数は、2乃至12であることが好ましい。アリーレン基の炭素原子数は、6乃至10であることが好ましい。

## 【0113】

二価の連結基 (L) の例を以下に示す。左側が円盤状コア (D) に結合し、右側が重合性基 (Q) に結合する。ALはアルキレン基またはアルケニレン基、ARはアリーレン基を意味する。なお、アルキレン基、アルケニレン基およびアリーレン基は、置換基 (例、アルキル基) を有していてもよい。

L1:  $-\text{AL}-\text{CO}-\text{O}-\text{AL}-$

L2:  $-\text{AL}-\text{CO}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-$

L3:  $-\text{AL}-\text{CO}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{AL}-$

L4:  $-\text{AL}-\text{CO}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

L5:  $-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-$

L6:  $-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-$

L7:  $-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

L8:  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{AL}-$

L9:  $-\text{NH}-\text{AL}-\text{O}-$

L10:  $-\text{NH}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

## 【0114】

L11:  $-\text{O}-\text{AL}-$

L12:  $-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-$

L13:  $-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

L14:  $-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{AL}-$

L15:  $-\text{O}-\text{AL}-\text{S}-\text{AL}-$

L16:  $-\text{O}-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{CO}-$

L17:  $-\text{O}-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

L 1 8 : - O - C O - A R - O - A L - O - A L - O - C O -

L 1 9 : - O - C O - A R - O - A L - O - A L - O - A L - O - C O -

L 2 0 : - S - A L -

L 2 1 : - S - A L - O -

L 2 2 : - S - A L - O - C O -

L 2 3 : - S - A L - S - A L -

L 2 4 : - S - A R - A L -

#### 【 0 1 1 5 】

式 (VII) の重合性基 (Q) は、棒状液晶性化合物の重合性基 (Q) の定義および例と同様である。

重合性基は、不飽和基 (Q 1 ~ Q 7) またはエポキシ基 (Q 8) であることが好ましく、不飽和基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和基 (Q 1 ~ Q 6) であることが最も好ましい。

式 (VII) において、n は 4 乃至 1 2 の整数である。具体的な数字は、円盤状コア (D) の種類に応じて決定される。なお、複数の L と Q の組み合わせは、異なっているとしてもよいが、同一であることが好ましい。

#### 【 0 1 1 6 】

円盤状液晶性化合物を用いる場合、円盤状構造単位の面が、ポリマーフィルム表面に対して傾き、且つ円盤状構造単位の面とポリマーフィルム表面とのなす角度が、光学異方性層の深さ方向に変化していることが好ましい。

#### 【 0 1 1 7 】

円盤状構造単位の面の角度 (傾斜角) は、一般に、光学異方性層の深さ方向でかつ光学異方性層の底面からの距離の増加と共に増加または減少している。傾斜角は、距離の増加と共に増加することが好ましい。さらに、傾斜角の変化としては、連続的増加、連続的減少、間欠的増加、間欠的減少、連続的増加と連続的減少を含む変化、及び増加及び減少を含む間欠的变化などを挙げることができる。間欠的变化は、厚さ方向の途中で傾斜角が変化しない領域を含んでいる。傾斜角は、傾斜角が変化しない領域を含んでいても、全体として増加または減少していることが好ましい。さらに、傾斜角は全体として増加していることが好ましく、

特に連続的に変化することが好ましい。

【0118】

支持体側の円盤状単位の傾斜角は、一般に円盤状液晶性化合物あるいは配向膜の材料を選択することにより、またはラビング処理方法の選択することにより、調整することができる。また、表面側（空気側）の円盤状単位の傾斜角は、一般に円盤状液晶性化合物あるいは円盤状液晶性化合物とともに使用する他の化合物を選択することにより調整することができる。円盤状液晶性化合物と併用する化合物の例としては、可塑剤、界面活性剤、重合性モノマーおよびポリマーを挙げることができる。さらに、傾斜角の変化の程度も、上記と同様に調整できる。重合性モノマーまたはポリマーを用いることが好ましい。

重合性モノマー（例えば、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する化合物）を円盤状液晶性化合物と併用することが特に好ましい。重合性モノマーの添加量は、円盤状液晶性化合物に対して1乃至50質量%の範囲が好ましく、5乃至30質量%の範囲がさらに好ましい。反応性官能基数が4以上の重合性モノマーを混合して用いることで、配向膜と光学異方性層間の密着性を高めることができる。

ポリマーは、セルロース誘導体が好ましい。セルロース誘導体の例には、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルロースおよびセルロースアセテートブチレートを挙げることができる。ポリマーの添加量は、円盤状液晶性化合物に対して0.1乃至10質量%の範囲が好ましく、0.1乃至8質量%の範囲がさらに好ましく、0.1乃至5質量%の範囲が最も好ましい。

【0119】

円盤状液晶性化合物から光学異方性層を形成する場合、一般に円盤状液晶性化合物および他の化合物を溶剤に溶解した溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱し、その後配向状態（ディスコティックネマチック相）を維持して冷却することにより得られる。あるいは、円盤状液晶性化合物および他の化合物（例えば、重合性モノマー、光重合開始剤）を溶剤に溶解した溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティック



ネマチック相形成温度まで加熱したのち重合させ（例えば、UV光の照射により）、さらに冷却することにより光学異方性層を形成してもよい。円盤状液晶性化合物のディスコティックネマティック液晶相－固相転移温度は、70乃至300℃が好ましく、70乃至170℃がさらに好ましい。

## 【0120】

配向させた液晶性化合物を、配向状態を維持して固定することができる。固定化は、重合反応により実施することが好ましい。重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれる。光重合反応が好ましい。

光重合開始剤の例には、 $\alpha$ -カルボニル化合物（米国特許2367661号、同2367670号の各明細書記載）、アシロインエーテル（米国特許2448828号明細書記載）、 $\alpha$ -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許2722512号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特許3046127号、同2951758号の各明細書記載）、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許3549367号明細書記載）、アクリジンおよびフェナジン化合物（特開昭60-105667号公報、米国特許4239850号明細書記載）およびオキサジアゾール化合物（米国特許4212970号明細書記載）が含まれる。

光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0.01乃至20質量%の範囲にあることが好ましく、0.5乃至5質量%の範囲にあることがさらに好ましい。

液晶性化合物の重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。

照射エネルギーは、 $20\text{ mJ/cm}^2$  乃至  $50\text{ J/cm}^2$  の範囲にあることが好ましく、 $20$  乃至  $5000\text{ mJ/cm}^2$  の範囲にあることがより好ましく、 $100$  乃至  $800\text{ mJ/cm}^2$  の範囲にあることがさらに好ましい。また、光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。

保護層を、光学異方性層の上に設けてもよい。

## 【0121】

## [偏光板]

偏光板は、偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる。一

方の保護膜として、本発明に従う光学補償シートを用いることができる。他方の保護膜は、通常のセルロースアセテートフィルムを用いてもよい。

偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエンス偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。

#### 【0122】

また、偏光板の生産性には保護フィルムの透湿性が重要であることがわかった。偏光膜と保護フィルムは水系接着剤で貼り合わせられており、この接着剤溶剤は保護フィルム中を拡散することで、乾燥される。保護フィルムの透湿性が高ければ、高いほど乾燥は早くなり、生産性は向上するが、高くなりすぎると、液晶表示装置の使用環境（高温下）により、水分が偏光膜中に入ることによって偏光能が低下する。

#### 【0123】

##### [画像表示装置]

本発明に従う光学補償シート、または本発明に従う光学補償シートと偏光膜とを貼り合わせて得られた偏光板は、画像表示装置、中でも液晶表示装置、特に透過型液晶表示装置に有利に用いられる。

透過型液晶表示装置は、液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなる。偏光板は、偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる。液晶セルは、二枚の電極基板の間に液晶を担持している。

本発明に従う光学補償シートは、液晶セルと一方の偏光板との間に一枚配置するか、あるいは液晶セルと双方の偏光板との間に二枚配置する。

液晶セルの両側に配置された二枚の偏光板のうちの少なくとも一方に、本発明に従う光学補償シートを用いればよい。光学補償シートが液晶セル側となるように、偏光板を配置する。

液晶セルは、VAモード、OCBモード、IPSモード、またはTNモードであることが好ましい。

#### 【0124】

VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に

配向している。

V A モードの液晶セルには、(1) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義の V A モードの液晶セル (特開平 2 - 1 7 6 6 2 5 号公報記載) に加えて、(2) 視野角拡大のため、V A モードをマルチドメイン化した (M V A モードの) 液晶セル (S I D 9 7、D i g e s t o f t e c h. P a p e r s (予稿集) 2 8 (1 9 9 7) 8 4 5 記載)、(3) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード (n - A S M モード) の液晶セル (日本液晶討論会の予稿集 5 8 ~ 5 9 (1 9 9 8) 記載) および (4) S U R V A I V A L モードの液晶セル (L C D インターナショナル 9 8 で発表) が含まれる。

O C B モードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に (対称的に) 配向させるベンド配向モードの液晶セルである。ベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置は、米国特許 4 5 8 3 8 2 5 号、同 5 4 1 0 4 2 2 号の各明細書に開示されている。棒状液晶性分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。

そのため、この液晶モードは、O C B (Optically Compensatory Bend) 液晶モードとも呼ばれる。ベンド配向モードの液晶表示装置は、応答速度が速いとの利点がある。

T N モードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向し、さらに 6 0 乃至 1 2 0 ° にねじれ配向している。

T N モードの液晶セルは、カラー T F T 液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。

#### 【 0 1 2 5 】

本発明に従う光学補償シートを、画像表示装置に用いることで、黒表示での視角による色味変化、もしくは透過率の上昇を抑制することができる。

色味変化および透過率変化は、下記のように評価できる。後述する実施例においても同様に評価した。

## 【0126】

## [視角による色味変化]

色味は、変化量を視覚的に表現するため、 $Luv$ 座標に基づき評価することが好ましい。色味変化量を下記 $C_{uv}$ で定義することで、感覚的な色味変化を定量的に示すことができる。

$$C_{uv} = \{u^{*2} + v^{*2}\}^{1/2}$$

$$u^* = u - u_0$$

$$v^* = v - v_0$$

色味変化量 $C_{uv}$ が0.07以下であることが、実用上問題ないレベルで好ましい。0.05以下であることがより好ましい。0.04以下であることがさらに好ましい。目視で全く変化を感じない0.03以下であることが最も好ましい。

## 【0127】

## [視角による透過率変化]

透過率変化として、 $\Delta T(60)$ の値を、下記式で定義する。

$$\Delta T(60) = (T(60) - T(0)) / T(0) \times 100$$

$T(60)$ ：黒表示時、視認側の偏光板の吸収軸から、パネルの上方向に面内に45度、正面から40度傾いた方向から観察した透過率

$T(0)$ ：黒表示時での正面での透過率。

透過率変化 $\Delta T(60)$ が10%以下であることが、実用上問題ないレベルで好ましい。5%以下であることがより好ましい。3%以下であることがさらに好ましい。目視で全く変化を感じない2%以下であることが最も好ましい。

## 【0128】

## 【実施例】

## [予備実験1]

(レターデーション上昇剤のスペクトル測定)

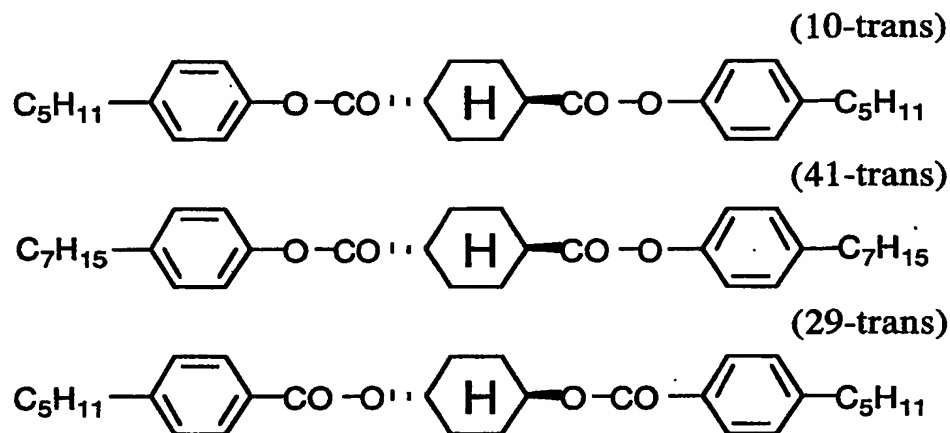
レターデーション上昇剤(10-trans)、(41-trans)および(29-trans)の紫外-可視領域(UV-vis)スペクトルを測定した。

レターデーション上昇剤をテトラヒドロフラン(安定剤(BHT)なし)に溶解し、濃度が $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ になるように調整した。このように調製した

溶液を測定機（日立製作所（株）製）で測定した。結果を第1表に示す。

【0129】

【化22】



【0130】

【表1】

第1表

レターデーション上昇剤 吸収極大波長 ( $\lambda_{\max}$ ) 吸収極大での吸光係数 ( $\epsilon$ )

10-trans	220 nm	15000
41-trans	230 nm	16000
29-trans	240 nm	20000

【0131】

【実施例1】

（ポリマーフィルムの作製）

室温において、平均酢化度60.3%のセルロースアセテート100質量部、トリフェニルホスフェート7.8質量部、ピフェニルジフェニルホスフェート3.9質量部、レターデーション上昇剤（41-trans）1.32質量部、メチレンクロリド587.69質量部、メタノール50.85質量部を混合して、溶液（

ドープ)を調製した。

得られたドープを、製膜バンド上に流延し、室温で1分間乾燥後、45℃で5分間乾燥させた。乾燥後の溶剤残留量は30質量%であった。セルロースアセテートフィルムをバンドから剥離し、140℃の条件で、テンターを用いて25%の延伸倍率で横延伸して、135℃で20分間乾燥した。得られたポリマーフィルムの溶剤残留量は0.1質量%であった。

#### 【0132】

得られたポリマーフィルムフィルムの厚さは、98 $\mu$ mであった。エリブソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、Reレターデーション値(Re)を測定したところ、波長450nmで31nm、波長550nmで34nm、そして、波長590nmで35nmであった。また、Rthレターデーション値を測定したところ、波長450nmで120nm、波長550nmで132nm、そして、波長590nmで135nmであった。

作製したポリマーフィルムを光学補償シートとして用いた。

#### 【0133】

##### (偏光板の作製)

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。

光学補償シートを、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の片側に貼り付けた。偏光膜の透過軸とポリマーフィルムの遅相軸とは平行になるように配置した。

市販のセルローストリアセテートフィルム(フジタックTD80UF、富士写真フィルム(株)製)にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして偏光板を作製した。

#### 【0134】

##### (液晶表示装置の作製)

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置(VL-1530S、富士通(株)製)に設けられている一対の偏光板および一対の位相差を剥がし、代わりに作製した偏光板を、光学補償シートが液晶セル側となるように粘着剤を介して貼り

付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

作製した液晶表示装置について、測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。結果を第2表に示す。

【0135】

〔比較例1〕

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（VL-1530S、富士通（株）製）について、測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。結果を第2表に示す。

【0136】

〔表2〕

第2表

液晶 表示装置	視野角（コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲）	
	透過軸方向	透過軸から45°の方向
実施例1	>80°	>80°
比較例1	>80°	44°

（註）黒側の階調反転：L1とL2との間の反転

【0137】

〔実施例2〕

（ポリマーフィルムの作製）

室温において、平均酢化度60.9%のセルロースアセテート100質量部、レターデーション上昇剤（10-trans）4.6質量部、トリフェニルホスフェート7.8質量部、ビフェニルジフェニルホスフェート3.9質量部、メチレンクロリド594.61質量部、メタノール52.14質量部を混合して、溶液（ド

ープ)を調製した。

得られたドーブを、製膜バンド上に流延し、室温で1分間乾燥後、45℃で5分間乾燥させた。乾燥後の溶剤残留量は30質量%であった。セルロースアセテートフィルムをバンドから剥離し、140℃の条件で、テンターを用いて28%の延伸倍率で横延伸して、135℃で20分間乾燥した。得られたポリマーフィルムの溶剤残留量は0.1質量%であった。

#### 【0138】

得られたポリマーフィルムの厚さは、92  $\mu\text{m}$ であった。エリプソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、R<sub>e</sub>レターデーション値を測定したところ、波長450nmで39nm、波長550nmで42nm、そして、波長590nmで43nmであった。また、R<sub>th</sub>レターデーション値を測定したところ、波長450nmで158nm、波長550nmで172nm、そして、波長590nmで175nmであった。

作製したポリマーフィルムを光学補償シートの支持体として用いた。

#### 【0139】

(光学補償シートの作製)

ポリマーフィルムを、2.0Nの水酸化カリウム溶液(25℃)に2分間浸漬した後、硫酸で中和し、純水で水洗、乾燥した。処理後の表面エネルギーを接触角法により求めたところ、63mN/mであった。

処理面に、下記の組成の塗布液を#16のワイヤーバーコーターで28ml/m<sup>2</sup>塗布した。60℃の温風で60秒、さらに、90℃の温風で150秒乾燥した。

ポリマーフィルムの遅相軸(波長632.8nmで測定)と45°の方向にラビング処理を実施して、配向膜を形成した。

#### 【0140】

---

#### 配向膜塗布液組成

---

下記の変性ポリビニルアルコール

10質量部

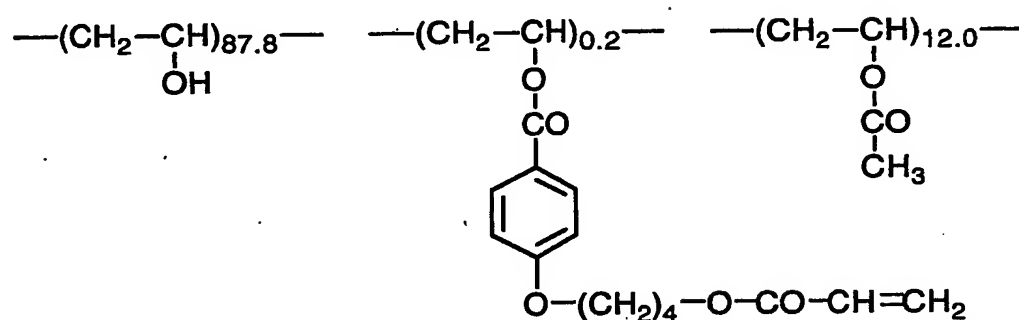


水	371 質量部
メタノール	119 質量部
グルタルアルデヒド (架橋剤)	0.5 質量部

【0141】

【化23】

変性ポリビニルアルコール



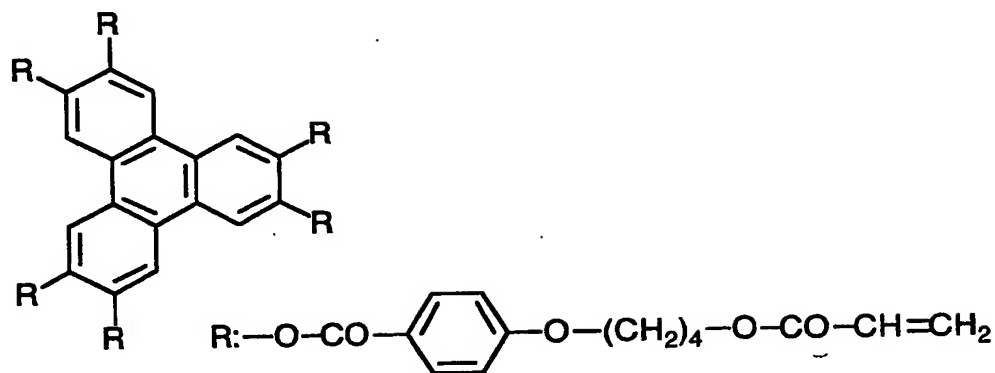
【0142】

配向膜上に、下記の円盤状液晶性化合物 4.1.01 g、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート (V#360、大阪有機化学(株)製) 4.06 g、セルロースアセテートブチレート (CAB531-1、イーストマンケミカル社製) 0.35 g、光重合開始剤 (イルガキュアー907、チバガイギー社製) 1.35 g、増感剤 (カヤキュアーDET-X、日本化薬(株)製) 0.45 g を、102 g のメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、#3 のワイヤーバーで塗布した。これを金属の枠に貼り付けて、130℃の恒温槽中で2分間加熱し、円盤状液晶性化合物を配向させた。次に、130℃で120W/cmの高圧水銀灯を用いて、1分間紫外線を照射し円盤状化合物を重合させた。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学補償シートを作製した。

【0143】

【化 24】

## 円盤状液晶性化合物



【0144】

波長 546 nm で測定した光学異方性層の R e レターデーション値は 38 nm であった。また、円盤面とポリマーフィルム面との間の角度（傾斜角）は平均で 40° であった。

【0145】

## （偏光板の作製）

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。

ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、光学補償シートを偏光膜の片側に貼り付けた。市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタック TD80UF、富士写真フィルム（株）製）にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。

偏光膜の透過軸とポリマーフィルムの遅相軸とは平行になるように配置した。偏光膜の透過軸と市販のセルローストリアセテートフィルムの遅相軸とは、直交するように配置した。このようにして偏光板を作製した。

【0146】

## （液晶表示装置の作製）

I T O 電極付きのガラス基板に、ポリイミド膜を配向膜として設け、配向膜に

ラビング処理を行った。得られた二枚のガラス基板をラビング方向が平行となる配置で向かい合わせ、セルギャップを  $6\ \mu\text{m}$  に設定した。セルギャップに  $\Delta n$  が 0.1396 の液晶性化合物 (ZLI1132、メルク社製) を注入し、ベンド配向液晶セルを作製した。

作製したベンド配向セルを挟むように、作製した偏光板を二枚貼り付けた。偏光板の光学異方性層がセル基板に対面し、液晶セルのラビング方向とそれに対面する光学異方性層のラビング方向とが反平行となるように配置した。

液晶セルに 55 Hz の矩形波電圧を印加した。白表示 2 V、黒表示 5 V のノーマリーホワイトモードとした。透過率の比 (白表示/黒表示) をコントラスト比として、測定機 (EZ-Contrast160D、ELDIM 社製) を用いて、黒表示 (L1) から白表示 (L8) までの 8 段階で視野角を測定した。測定した。

結果を第 3 表に示す。

【0147】

【表 3】

第 3 表

液晶 表示装置	視野角 (コントラスト比が 10 以上で黒側の階調反転のない範囲)		
	上	下	左右
実施例 2	80°	80°	80°

(註) 黒側の階調反転: L1 と L2 との間の反転

【0148】

【実施例 3】

(ポリマーフィルムの作製)

室温において、平均酢化度 59.5% のセルロースアセテート 100 質量部、レターデーション上昇剤 (41-trans) 4.0 質量部、トリフェニルホスフェート 7.8 質量部、ビフェニルジフェニルホスフェート 3.9 質量部、メチレンクロリド 594.02 質量部、メタノール 51.49 質量部を混合して、溶液 (ド

ープ)を調製した。

得られたドーブを、製膜バンド上に流延し、室温で1分間乾燥後、45℃で5分間乾燥させた。乾燥後の溶剤残留量は30質量%であった。セルロースアセテートフィルムをバンドから剥離し、140℃の条件で、テンターを用いて35%の延伸倍率で横延伸して、135℃で20分間乾燥した。得られたポリマーフィルムの溶剤残留量は0.1質量%であった。

#### 【0149】

得られたポリマーフィルムの厚さは、119.5 $\mu$ mであった。エリプソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、R<sub>e</sub>レターデーション値を測定したところ、波長450nmで42nm、波長550nmで46nm、そして、波長590nmで47nmであった。また、R<sub>th</sub>レターデーション値を測定したところ、波長450nmで133nm、波長550nmで145nm、そして、波長590nmで148nmであった。

作製したポリマーフィルムを光学補償シートとして用いた。

#### 【0150】

##### (偏光板の作製)

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。

ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、光学補償シートを偏光膜の片側に貼り付けた。偏光膜の透過軸と光学補償シートの遅相軸とは平行になるように配置した。

市販のセルローストリアセテートフィルム(フジタックTD80UF、富士写真フィルム(株)製)にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして偏光板を作製した。

#### 【0151】

##### (液晶表示装置の作製)

TN型液晶セルを使用した液晶表示装置(6E-A3、シャープ(株)製)に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに作製した偏光板を、光学補償シートが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側

に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とは、Oモードとなるように配置した。

作製した液晶表示装置について、測定機（EZ-Contrast160D、ELD IM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。結果を第4表に示す。

【0152】

〔比較例2〕

TN型液晶セルを使用した液晶表示装置（6E-A3、シャープ（株）製）について、測定機（EZ-Contrast160D、ELD IM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。結果を第4表に示す。

【0153】

〔表4〕

第4表

液晶 表示装置	視野角（コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲）		
	上	下	左右
実施例3	18°	23°	77°
比較例2	15°	25°	37°

（註）黒側の階調反転：L1とL2との間の反転

【0154】

〔実施例4〕

（ポリマーフィルムの作製）

室温において、セルローストリアセテート（平均酢化度60.3%、粘度平均重合度320、含水率0.4質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度305mPa・s、平均粒子径1.5mmであって標準偏差0.5mmである粉体）20質量部、酢酸メチル58質量部、アセトン5質量部、メタノール5質量部、エタノール5質量部、ブタノール5質量部、ジトリメチロールプロパンテト

ラアセテート（可塑剤）1.2質量部、トリフェニルフォスフェート（可塑剤）1.2質量部、2,4-ビス-（*n*-オクチルチオ）-6-（4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*tert*-ブチルアニリノ）-1,3,5-トリアジン（UV剤）0.2質量部、2-（2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*tert*-ブチルフェニル）-5-クロルベンゾトリアゾール（UV剤）0.2質量部、2-（2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*tert*-アミルフェニル）-5-クロルベンゾトリアゾール（UV剤）0.2質量部、 $C_{12}H_{25}OCH_2CH_2O-P(=O)(OK)_2$ （剥離剤）0.02質量部、クエン酸（剥離剤）0.02質量部、粒径20nmのシリカ微粒子（モース硬度：約7）0.05質量部を混合して溶液を調製した。

## 【0155】

使用したセルローストリアセテートは、残存酢酸量が0.01質量%以下であり、Caが0.05質量%、Mgは0.007質量%であり、さらにFeは5ppmであった。また6位アセチル基は0.95であり全アセチル中の32.2%であった。また、アセトン抽出分は11質量%、質量平均分子量と数平均分子量の比は0.5であり、分布の均一なものであった。また、イエローネスインデックスは0.3であり、ヘイズは0.08、透明度は93.5%であり、Tgは160℃、結晶化発熱量は6.2J/gであった。

## 【0156】

別のミキシングタンクに、レターデーション上昇剤（41-*trans*）2.25質量部、メチレンクロライド16.0質量部およびメタノール1.39質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。

セルロースアセテート溶液にレターデーション上昇剤溶液を全て投入し、十分に攪拌してドープを調製した。

得られたドープを、流延および乾燥した。フィルムの残留溶剤量は0.5%であった。

## 【0157】

得られたポリマーフィルムの厚さは、65μmであった。エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて、Reレターデーション値を測定した。

ところ、波長450nmで7.2nm、波長550nmで7.8nm、そして、波長590nmで8nmであった。また、Rthレターデーション値を測定したところ、波長450nmで70nm、波長550nmで76nm、そして、波長590nmで78nmであった。

作製したポリマーフィルムを光学補償シートの支持体として用いた。

#### 【0158】

(光学補償シートの作製)

ポリマーフィルムを、2.0Nの水酸化カリウム溶液(25℃)に2分間浸漬した後、硫酸で中和し、純水で水洗、乾燥した。処理面の表面エネルギーを接触角法により求めたところ、63mN/mであった。

処理面上に、下記の組成の塗布液を#16のワイヤーバーコーターで28m<sup>1</sup>/m<sup>2</sup>塗布した。60℃の温風で60秒、さらに90℃の温風で150秒乾燥した。

次に、ポリマーフィルムの長手方向と平行な方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。

#### 【0159】

---

##### 配向膜塗布液組成

---

実施例2で用いた変性ポリビニルアルコール	10質量部
水	371質量部
メタノール	119質量部
グルタルアルデヒド(架橋剤)	0.5質量部

---

#### 【0160】

配向膜上に、実施例2で用いた円盤状液晶性化合物41.01g、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート(V#360、大阪有機化学(株)製)4.06g、セルロースアセテートブチレート(CAB551-0.2、イーストマンケミカル社製)0.90g、セルロースアセテートブチレ

ート (CAB531-1、イーストマンケミカル社製) 0.23 g、光重合開始剤 (イルガキュアー907、チバガイギー社製) 1.35 g、増感剤 (カヤキュアーDET X、日本化薬 (株) 製) 0.45 g を、102 g のメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、#3.6 のワイヤーバーで塗布した。これを130℃の恒温ゾーンで2分間加熱し、円盤状化合物を配向させた。次に、60℃の雰囲気下で120 W/cm の高圧水銀灯を用いて、1分間紫外線を照射し円盤状液晶性化合物を重合させた。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学異方性層を形成し、光学補償シートを作製した。

波長546 nm で測定した光学異方性層の R e レターデーション値は43 nm であった。また、円盤面とポリマーフィルム面との間の角度 (傾斜角) は平均で42° であった。

#### 【0161】

##### (偏光板の作製)

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、作製した光学補償シートを偏光膜の片側に貼り付けた。市販のセルローストリアセテートフィルム (フジタックTD80UF、富士写真フィルム (株) 製) にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。

偏光膜の透過軸とポリマーフィルムの遅相軸とは平行になるように配置した。偏光膜の透過軸と市販のセルローストリアセテートフィルムの遅相軸とは、直交するように配置した。このようにして偏光板を作製した。

#### 【0162】

##### (液晶表示装置の作製)

TN型液晶セルを使用した液晶表示装置 (AQUOS LC-20C1-S、シャープ (株) 製) に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに作製した偏光板を、光学補償シートが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸とバックライト側の偏光板の透過軸が直交するように配置した。

作製した液晶表示装置について、測定機 (EZ-Contrast160D、E L D I M社製



を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。結果を第4表に示す。

【0163】

〔比較例3〕

TN型液晶セルを使用した液晶表示装置（AQUOS LC-20C1-S、シャープ（株）製）に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに市販の偏光板を、粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸とバックライト側の偏光板の透過軸が直交するように配置した。

作製した液晶表示装置について、測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。結果を第4表に示す。

【0164】

【表5】

第5表

液晶 表示装置	視野角（コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲）		
	上	下	左右
実施例4	80°	45°	160°
比較例3	15°	25°	37°

（註）黒側の階調反転：L1とL2との間の反転

【0165】

〔比較例4〕

（ポリマーフィルムの作製）

厚さ60 $\mu$ mのポリカーボネートフィルムを167℃の雰囲気下、テンター延伸機にて1.23倍に延伸処理した。

エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて、Reレターデーション値を測定したところ、波長450nmで128nm、波長550nmで

120nm、そして、波長590nmで114nmであった。また、Rthレターデーション値を測定したところ、波長450nmで214nm、波長550nmで200nm、そして、波長590nmで190nmであった。

作製したポリマーフィルムを光学補償シートとして用いた。

#### 【0166】

##### (偏光板の作製)

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製し、アクリル系接着剤を用いて、光学補償シートを偏光膜の片側に貼り付けた。偏光膜の透過軸と光学補償シートの遅相軸とは平行になるように配置した。

市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタックTD80UF、富士写真フィルム（株）製）にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして偏光板を作製した。

#### 【0167】

##### (液晶表示装置の作製)

TN型液晶セルを使用した液晶表示装置（6E-A3、シャープ（株）製）に設けられている一对の偏光板を剥がし、代わりに作製した偏光板を、光学補償シートが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とは、Oモードとなるように配置した。

作製した液晶表示装置について、測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。

結果は、実施例3とほぼ同じ視角特性が得られたが、斜めから見たときに黒表示が赤く着色してしまう問題が発生した。

#### 【0168】

##### [実施例5]

##### (液晶表示素子の作製)

一对のITO透明電極が設けられたガラス基板の上に、垂直配向膜形成ポリマー（LQ-1800、日立化成デュポンマイクロシステムズ社製）の溶液を塗布

し、乾燥後、ラビング処理を行った。

7.  $6\mu\text{m}$ のスペーサーを介して、二枚のガラス基板を、配向膜が向かい合うように重ねた。配向膜のラビング方向が反平行となるように、基板の向きを調節した。基板の間に、液晶（ZLI-2806、メルク社製）を、真空注入法により注入し、液晶層を形成した。

作製したベンド配向セルを挟むように、実施例3で作製した偏光板を二枚貼り付けた。各々の偏光板の透過軸が液晶セルのラビング方向と $45^\circ$ なるように配置した。

液晶セルに1KHzの矩形波電圧を印加し、透過率の比（白表示／黒表示）をコントラスト比として、測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。測定した。

結果を第6表に示す。

【0169】

【表6】

第6表

液晶 表示装置	視野角（コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲）		
	上	下	左右
実施例5	$65^\circ$	$40^\circ$	$100^\circ$

（註）黒側の階調反転：L1とL2との間の反転

【0170】

（視角による色味変化と透過率変化の評価）

実施例1～4および比較例4で作製した液晶表示装置について、前述した方法で、視角による色味変化と視角による透過率変化を評価した。結果を第7表に示す。

【0171】

【表 7】

第 7 表

液晶表示装置	液晶モード	C <sub>uv</sub>	ΔT (60)
実施例 1	MVA	0.045	2.7%
実施例 2	OCB	0.033	1.8%
実施例 3	TN	0.067	8.5%
実施例 4	TN	0.055	4.5%
比較例 4	TN	0.150	20.5%

## 【0172】

このように本発明によれば、各モードともに、色味変化量、透過率変化量が比較例に比べて十分に小さくすることができることがわかる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐久性が優れた光学補償シートを用いて液晶セルを光学的に補償する。

【解決手段】 溶液の紫外線吸収スペクトルにおいて最大吸収波長 ( $\lambda_{\max}$ ) が 250 nm より短波長である棒状化合物を含み、波長 450 nm で測定した Rth レターデーション値 (Rth450) が 30 乃至 160 nm であり、波長 590 nm で測定した Rth レターデーション値 (Rth590) が 50 乃至 200 nm であり、そして、 $Rth590 - Rth450 \geq 2 \text{ nm}$  の関係を満足する一枚のポリマーフィルムを、光学補償シートまたはその支持体として用いる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-027488
受付番号	50300178580
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成15年 2月 7日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000005201
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼 210 番地
【氏名又は名称】	富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】	100074675
【住所又は居所】	東京都新宿区四谷 2-14 ミツヤ四谷ビル 8 階 柳川特許事務所
【氏名又は名称】	柳川 泰男

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社